

Т. М. ГРИЦЕНКО

О МИКРОСТРУКТУРЕ ЦЕПЕЙ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ СОВМЕСТНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 26 XI 1973)

Вопрос о связи микроструктуры цепей конденсационных сополимеров с условиями их получения был предметом ряда исследований, приводивших зачастую к противоречивым выводам. Согласно одной из распространенных точек зрения, при формировании цепей сополимера с участием компонентов различной реакционной способности вначале образуются макромолекулы блочного строения, в которых затем, в результате реакций межцепного обмена, звенья различного рода распределяются по закону случая ⁽¹⁻³⁾. С другой стороны, показано, что в условиях низкотемпературной гетерополиконденсации, когда межцепной обмен исключается, также образуются сополимеры со «статистическим» распределением звеньев различного рода ⁽⁴⁾.

В связи с этим целесообразно теоретически рассмотреть возможные результаты совместной гетерополиконденсации при некоторых заданных условиях и выделить факторы, могущие влиять на микроструктуру цепей сополимеров. В общем виде получение линейного бинарного сополимера методом гетерополиконденсации можно представить схемой:



где А (интермономер), В₁ и В₂ (сомономеры) — бифункциональные реагенты, N_A, N₁ и N₂ — количества их молей соответственно. При симметричном строении молекул А, В₁ и В₂ микроструктуру цепей сополимера можно однозначно описать распределением и средней длиной последовательностей звеньев АВ₁ и АВ₂.

Рассмотрим сначала случай завершенной поликонденсации при эквимолярном соотношении реагентов (N_A = N₁ + N₂) и при равенстве и неизменности в ходе реакции реакционной способности функциональных групп; допустим также, что реакция от начала до конца протекает при однородных условиях в кинетической области. Синтез можно проводить в одну или в две стадии.

Если все количества А, В₁ и В₂ введены в реакцию одновременно, то числовую функцию распределения последовательностей звеньев какого-либо рода в сополимере можно записать таким образом:

$$N_i(n) = m_i^n (1 - m_i), \quad (2)$$

где m_i — молярная доля В_i в смеси сомономеров. Пользуясь известным методом ⁽⁵⁾, из (2) получим выражения для средних длин последовательностей звеньев АВ₁ и АВ₂ (среднечисленной и средневесовой):

$$\bar{p}_{n1} = 1/(1 - m_1), \quad \bar{p}_{n2} = 1/(1 - m_2); \quad (3)$$

$$\bar{p}_{w1} = (1 + m_1)/(1 - m_1), \quad \bar{p}_{w2} = (1 + m_2)/(1 - m_2). \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что отношения $\bar{p}_{w1} : \bar{p}_{n1}$ и $\bar{p}_{w2} : \bar{p}_{n2}$, которыми можно характеризовать ширину распределения, обращаются при m₁ = 1 или m₂ = 1 в 2 : 1 — известное соотношение для конденсационных полимеров с цепями бесконечной длины ⁽⁵⁾.

Если проводить реакцию (1) в две стадии таким образом, чтобы на первой стадии полностью прошла реакция А с В₁, а на второй — реакция образовавшегося продукта с В₂, то, при отсутствии межцепного обмена, на второй стадии будет невозможно образование последовательностей звеньев АВ₁ большей длины и иного распределения, чем это уже произошло на первой. Обозначив

$$N_A/N_1=q_1, \quad (5)$$

можно показать, что

$$N_1(n)=(1/q_1)^n(1-1/q_1), \quad (6)$$

$$N_2(n)=(1-1/q_1)^{n-1}(1/q_1), \quad (7)$$

где $N_1(n)$ — числовая функция распределения последовательностей звеньев АВ₁ в продукте реакции после первой стадии и $N_2(n)$ — числовая функция распределения последовательностей звеньев АВ₂ среди себе подобных в сополимере. Средние длины последовательностей звеньев каждого рода, найденные из (6) и (7), равны:

$$\bar{p}_{n1}=q_1/(q_1-1), \quad \bar{p}_{n2}=q_1; \quad (8)$$

$$\bar{p}_{w1}=(q_1+1)/(q_1-1), \quad \bar{p}_{w2}=2q_1-1. \quad (9)$$

Из (8) и (9) с учетом (5) получаем выражения для средних длин последовательностей звеньев каждого рода, которые оказываются идентичными (3) и (4).

Следовательно, независимо от того, проводится ли реакция (1) в одну стадию или в две, и от того, который из сомономеров взят первым для реакции с интермономером, средние длины последовательностей звеньев АВ₁ и АВ₂ определяются только молярными долями В₁ и В₂ в их смеси. Если рассматривать реакцию в две стадии как моделирование крайне большого различия в реакционности сомономеров, то следует и другой вывод: при завершенной совместной гетерополиконденсации между эквимольными количествами реагентов (независимо от того, происходит или не происходит межцепной обмен) микроструктура цепи сополимера не должна зависеть от реакционности сомономеров.

Однако, если проводить двустадийный процесс так, чтобы на первой стадии использовать не все N_A молей А, а их часть x и остаток — $(1-x)$ -ю часть — добавить на второй стадии, то из (6) и (7) найдем, что, например, для случая $xN_A > N_1$:

$$\bar{p}_{n1}'=x/(x-m_1), \quad \bar{p}_{n2}'=[x/(1-m_2)][m_2/(x+m_2-1)], \quad (10)$$

$$\bar{p}_{w1}'=(x+m_1)/(x-m_1), \quad \bar{p}_{w2}'=[2x/(1-m_2)][m_2/(x+m_2-1)]-1. \quad (11)$$

Сравнивая (10) и (11) с (3) и (4), можно видеть, что $\bar{p}_{n1}' > \bar{p}_{n1}$, $\bar{p}_{n2}' > \bar{p}_{n2}$, $\bar{p}_{w1}' > \bar{p}_{w1}$, $\bar{p}_{w2}' > \bar{p}_{w2}$, а также, что $\bar{p}_{w1}' : \bar{p}_{n1}' > \bar{p}_{w1} : \bar{p}_{n1}$, $\bar{p}_{w2}' : \bar{p}_{n2}' > \bar{p}_{w2} : \bar{p}_{n2}$, т. е. здесь в двустадийном процессе по сравнению с одностадийным должно происходить как увеличение средних длин последовательностей звеньев каждого рода, так и расширение их распределения. Из этого следует также, что при наличии в реакционности сомономеров на микроструктуру цепей сополимера можно повлиять постепенным (непрерывным или порционным) введением интермономера в реакционную смесь по мере протекания реакции.

Рассматривая далее завершенную поликонденсацию при избытке интермономера ($N_A > N_1 + N_2$) и обозначив

$$N_A/N_2=q_2 \quad (12)$$

$$N_A/(N_1+N_2)=q, \quad (13)$$

находим, что числовые функции распределения последовательностей звеньев каждого рода в сополимере, полученном как в одну, так и в две

стадии, даются одними и теми же выражениями:

$$N_1(n) = (1/q_1)^n (1 - 1/q_1), \quad (14)$$

$$N_2(n) = (1/q_2)^n (1 - 1/q_2). \quad (15)$$

Из (14) и (15), учитывая (5), (12) и (13), как для одностадийного, так и для двухстадийного процессов получаем:

$$\bar{p}_{n1} = q/(q - m_1), \quad \bar{p}_{n2} = q/(q - m_2), \quad (16)$$

$$\bar{p}_{w1} = (q + m_1)/(q - m_1), \quad \bar{p}_{w2} = (q + m_2)/(q - m_2). \quad (17)$$

Следовательно, и здесь можно сделать вывод о независимости микроструктуры цепей сополимера от реакционности сомономеров.

И, наконец, в случае завершеной поликонденсации при недостатке интермономера ($N_A < N_1 + N_2$) для одностадийного синтеза при равной реакционности сомономеров числовые функции распределения звеньев, включающих соответственно B_1 и B_2 , равны:

$$N_1(n) = (q_1 m_1^2)^n (1 - q_1 m_1^2), \quad (18)$$

$$N_2(n) = (q_2 m_2^2)^n (1 - q_2 m_2^2). \quad (19)$$

В системе также останется непрореагировавшая смесь B_1 и B_2 , состав которой будет определяться исходным соотношением B_1 и B_2 .

Двухстадийный синтез, как видно из табл. 1, в зависимости от порядка его проведения и от соотношения между q_1 и q_2 может приводить к самым

Таблица 1

Результаты двухстадийной реакции при недостатке интермономера и различных соотношениях между q_1 и q_2 при различном порядке проведения синтеза

| Соотношения между q_1 и q_2 | Порядок синтеза * | Результат синтеза |
|---------------------------------|-------------------|---|
| $q_1 = 1; q_2 = 1$ | 1 | Смесь полимера $(AB_1)_n$ с непрореагировавшим B_2 |
| | 2 | Смесь полимера $(AB_2)_n$ с непрореагировавшим B_1 |
| $q_1 > 1; q_2 > 1$ | 1 | Смесь $(B_1A)_n B_1$ с непрореагировавшим B_2 ; $n_{min} = 0$ |
| | 2 | Смесь $(B_2A)_n B_2$ с непрореагировавшим B_1 ; $n_{min} = 0$ |
| $q_1 < 1; q_2 = 1$ | 1 | Смесь $(B_1A)_n B_1$ с непрореагировавшим B_2 ; $n_{min} = 0$ |
| | 2 | Смесь полимера $(AB_2)_n$ с непрореагировавшим B_1 |
| $q_1 < 1; q_2 > 1$ | 1 | Смесь $(B_1A)_n B_1$ с непрореагировавшим B_2 ; $n_{min} = 0$ |
| | 2 | Смесь $(B_1A)_n B_1$ с остатком свободного B_1 |
| $q_1 < 1; q_2 < 1$ | 1 | Смесь $(B_1A)_n B_1$ с остатком свободного B_2 |
| | 2 | Смесь $(B_1A)_n B_1$ с остатком свободного B_1 |

* 1 — A сначала реагирует с B_1 ; 2 — A сначала реагирует с B_2 .

различным результатам. Здесь возможны случаи, когда один из сомономеров в состав продукта реакции не войдет вообще. Для тех же случаев, когда в состав продукта будут входить оба сомомера, несложно найти функции распределения последовательностей соответствующих звеньев.

Следовательно, только при недостатке интермономера можно ожидать, что при одностадийном и двухстадийном синтезах микроструктура цепей сополимера будет различной.

Оценивая изложенное в совокупности, можно заключить, что при проведении одностадийного синтеза с участием сомономеров различной реакционности микроструктура цепей будет зависеть от нее лишь при создании или возникновении в ходе реакции условий, гарантирующих проведение процесса от недостатка интермономера в реакционной зоне или объеме (постепенное дозирование интермономера в гомогенном процессе, более

медленная диффузия интермономера по сравнению с сомономерами к поверхности раздела в межфазных процессах и т. п.).

Из кинетических соображений следует, что в случае различной реакционности сомономеров микроструктура цепей сополимера должна быть различной при различных степенях завершенности реакции, однако, как показывает проверочный расчет, конечный результат при полном завершении реакции остается неизменным, независимо от величины различия в реакционности.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
26 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, Л., 1970, стр. 218. ² Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957, стр. 105. ³ H. Sawada, J. Polymer Sci., B, 1, 659 (1963). ⁴ В. В. Коршак, В. А. Васнев и др., ДАН, т. 204, 1129 (1972). ⁵ P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., v. 58, 1877 (1936).