

УДК 541.64

**СВЯЗЬ КОНСТАНТ СОВМЕСТНОЙ ГЕТЕРОФАЗНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С АДСОРБЦИОННЫМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МОНОМЕРОВ**

Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий

Широко используемый в химии высокомолекулярных соединений метод совместной полимеризации позволяет путем анализа данных о константах сополимеризации получать важную информацию о механизме составляющих процесс реакций.

Метод совместной поликонденсации в настоящее время развит количественно недостаточно. Хотя, начиная с работы [1], в литературе начали публиковаться данные по расчету констант сополимеризации для различных вариантов гетерофазной поликонденсации [2—4], однако полученные в этих работах значения констант сополимеризации были использованы лишь для качественных выводов относительно особенностей механизма соответствующих процессов.

Используя самые общие представления о механизме процессов на границе раздела фаз, можно количественно установить физический смысл констант сополиконденсации для гетерофазных вариантов поликонденсации (межфазного и газофазного).

В случае, если реакция гетерофазной поликонденсации протекает только на границе раздела фаз и не осложняется реакциями в объеме фаз, состав сополимера будет определяться концентрациями реагентов A и B в зоне реакции, т. е. в пограничном слое. При использовании в реакции поверхностьюактивных мономеров концентрации реагентов A и B в пограничном слое отличаются от их концентраций в растворе и могут быть представлены уравнениями Больцмана [5]:

$$[A]' = [A] \cdot e^{-E_A / RT}, \quad (1)$$

$$[B]' = [B] \cdot e^{-E_B / RT}, \quad (2)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагентов в объеме фаз, $[A]'$ и $[B]'$ — их концентрации в пограничном слое, E_A и E_B — величины изменения потенциальных энергий молекул реагентов A и B при переходе их из объема водной фазы в поверхностный слой, т. е. в зону реакции.

Можно показать, что с учетом выражений (1) и (2) уравнение состава сополимера, предложенное ранее [1] и приведенное ниже (6), не изменит своего общего вида, но под константой сополиконденсации r в нем следует понимать выражение:

$$r = r_0 e^{-(E_A - E_B)/RT}, \quad (3)$$

где r_0 — истинная величина константы сополиконденсации, определяемая отношением констант скоростей реакции компонентов A и B с третьим компонентом.

Если реагенты А и В являются членами одного гомологического ряда, то уравнение (3) может быть преобразовано в следующее:

$$r = r_0 e^{-(\Delta E/RT) \cdot \Delta n}, \quad (4)$$

где Δn — разность в числе повторяющихся звеньев в молекулах А и В, а ΔE — изменение потенциальной энергии при адсорбции одного повторяющегося звена.

Поскольку для гомологического ряда алифатических соединений величина $e^{\Delta E/RT}$ известна [5] как константа правила Траубе β , то

$$r = r_0 \beta^{-\Delta n}, \quad (5)$$

где Δn — разность в числе CH_2 -групп гомологов.

Поскольку было показано [6], что из двух вариантов гетерофазной поликонденсации (межфазная и газофазная) метод газофазной поликонденсации менее осложняется процессами, протекающими в объеме фаз, то проверку изложенных выше соображений наиболее целесообразно провести, анализируя значения констант сополиконденсации, полученных при поликонденсации на границе раздела жидкость — газ.

В таблице сведены данные о константах совместной поликонденсации на границе раздела жидкость — газ (газофазная поликонденсация). Здесь

Значения констант сополиконденсации для некоторых систем при газофазной поликонденсации

№ п.п.	Система			Констан- та сопо- ликонден- сации r	
	диамины		хлорангидрид		
	компонент А	компонент В			
1	Этилендиамин	Гексаметилендиамин	Оксалилхлорид	0,60	
2	Этилендиамин	Гексаметилендиамин	Фосген	0,57	
3	Гексаметилендиамин	Октаметилендиамин	Оксалилхлорид	0,45	
4	Гексаметилендиамин	Декаметилендиамин	Оксалилхлорид	0,21	
5	Гексаметилендиамин	Декаметилендиамин	Фосген	0,20	
6	Тетраметилендиамин	Декаметилендиамин	Оксалилхлорид	0,11	
7	Этилендиамин	Декаметилендиамин	Фосген	0,07	
8	Гексаметилендиамин	Бензидин	Оксалилхлорид	0,23	
9	<i>n</i> -Фенилендиамин	Бензидин	Оксалилхлорид	0,84	

приведены как уточненные данные, полученные ранее [4], так и новые данные, полученные нами позднее. Условия синтеза сополимеров и результаты приведены в работе [4], методика синтеза полимеров методом газофазной поликонденсации приведена в работах [6, 10].

Значения констант сополиконденсации, приведенные в таблице, рассчитаны по уравнению:

$$[A] / [A_0] = ([B] / [B_0])^r, \quad (6)$$

где $[A_0]$ и $[B_0]$ — концентрации компонентов А и В в реакционной смеси в начале реакции, а $[A]$ и $[B]$ — концентрации их в реакционной смеси в момент окончания опыта, r — экспериментально найденная константа сополиконденсации.

Из приведенных в таблице результатов наибольший интерес для количественных расчетов представляют данные о системах с участием алифатических диаминов, за исключением этилендиамина (системы 3—6 в таблице). Это объясняется тем, что, исходя из значения констант диссоциации, реакционную способность этих диаминов можно полагать одинаковой [4]. Кроме того, для гомологических рядов алифатических соединений имеются данные о значении коэффициента правила Траубе в различных условиях [7, 8].

Прологарифмировав уравнение (5) для придания ему вида, удобного для обработки экспериментальных результатов, с учетом знака Δn получим:

$$\ln 1/r = \ln 1/r_0 + \Delta n \cdot \ln \beta \quad (7)$$

или, поскольку для систем 3—6 величину r_0 можно полагать равной единице,

$$\ln 1/r = \Delta n \cdot \ln \beta. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что в ряду алифатических диаминов должна существовать линейная зависимость между величинами $\ln 1/r$ и Δn .

На рисунке представлена зависимость величины $\ln 1/r$ от Δn для систем сополимеров, полученных с применением алифатических диаминов. Из приведенных на рисунке данных видно, что высказанные выше предположения удовлетворительно подтверждаются полученными экспериментальными результатами: действительно, в ряду алифатических диаминов имеется линейная зависимость $\ln 1/r$ от Δn .

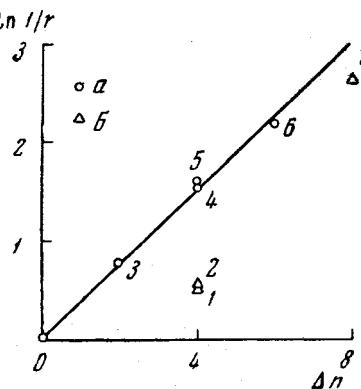
Это указывает на то, что при газофазной поликонденсации действительно большую роль играют адсорбционные процессы и что реакция протекает в основном на границе раздела фаз.

Из уравнений (7) и (8) также следует, что величина тангенса угла наклона прямой на рисунке должна соответствовать логарифму коэффициента правила Траубе для алифатических гомологических рядов. Действительно, полученная нами из значения тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс величина коэффициента правила Траубе, равная 1,5, соизмерима со значениями коэффициента правила Траубе, приведенными в литературе. Отметим, что в литературе отсутствуют значения коэффициента правила Траубе, определенные в условиях, близких к условиям нашего эксперимента (бифункциональные соединения, 90°). Отмечается [7], что с повышением температуры величина коэффициента правила Траубе стремится к единице; для бифункциональных алифатических соединений при 20° $\beta = 2,7$ [8].

Из рисунка видно, что для систем сополимеров, в которых для синтеза использовали этилендиамин, наблюдаются отклонения зависимости $\ln 1/r$ от Δn , отмеченной выше. Эти отклонения, вероятно, можно объяснить отличием реакционной способности этилендиамина от других диаминов этого гомологического ряда (см. значения констант диссоциации соответствующих диаминов в работе [4]), а также, возможно, и другими причинами.

Таким образом, высказанные соображения позволяют объяснить количественно особенности совместной газофазной поликонденсации с применением бинарных смесей диаминов. Отметим, что рассмотренный нами случай влияния адсорбции реагентов при совместной гетерофазной поликонденсации является наиболее простым. Вероятно, однако, что отмеченные нами особенности окажутся достаточно характерными для других случаев гетерофазной поликонденсации, в частности, при проведении совместной поликонденсации на границе раздела двух жидкостей.

Необходимо отметить, что высказанные выше соображения об опреде-



Зависимость величины $1/r$ от Δn для систем сополимеров, полученных с применением алифатических диаминов:

а — системы с высшими алифатическими диаминами, б — системы с этилендиамином. Цифрами обозначены номера систем, приведенные в таблице

ляющей роли адсорбции при реакции поликонденсации на границе раздела фаз полностью совпадают с выводами работы [9] по изучению реакций низкомолекулярных поверхностноактивных веществ в межфазных условиях.

Выходы

1. Данна количественная связь констант совместной поликонденсации с адсорбционными характеристиками мономеров при газофазной поликонденсации.

2. Полученное из экспериментальных данных значение коэффициента правила Траубе для CH_2 -группы соизмеримо с его значениями, приводимыми в литературе, полученными из измерений поверхностного натяжения.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомолек. соед., 2, 704, 1960.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 2062.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 2226.
- Л. В. Турецкий, Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 107.
- С. М. Лицатов, Физико-химия коллоидов, Госхимиздат, 1948.
- Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 6, 346, 1964.
- R. Renhider, Z. phys. Chem., 111, 447, 1924.
- А. Б. Таубман, Диссертация, 1948, стр. 285.
- А. А. Абрамзон, Ю. Л. Кияновская, Л. Я. Кремнев, Ж. прикл. химии, 37, 2314, 1964.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 3, 1370, 1961.

THE RELATION BETWEEN INTERFACIAL COPOLYCONDENSATION CONSTANTS AND THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF THE MONOMERS

L. B. Sokolov, L. V. Turetskii

Summary

Proposals have been made regarding the relation between interfacial copolycondensation constants and the adsorption characteristics of the monomers. The proposals have been confirmed quantitatively by analysis of the experimental data on the constants of interfacial copolycondensation «gas — liquid». The value of the Traube coefficient for homologous series of aliphatic compounds as calculated from the experimental data is commensurate with the published values from surface tension measurements.