

УДК 541.64

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

В. В. Коршак, С. В. Виноградова

Прогресс полимерной науки привел к тому, что познание закономерностей реакций образования полимеров позволило найти ряд новых способов проведения реакции полимеризации, и в результате этого в настоящее время мы достаточно много знаем о радикальной, анионной, катионной и ионно-координационной полимеризации [1].

Различие между ними заключается в механизмах химических реакций, протекающих во время превращения мономера в полимер.

Прошло уже более 130 лет с того времени, когда Гей-Люссак и Пелузе [2] впервые осуществили реакцию поликонденсации и получили первый синтетический полимер. За это время процессы поликонденсации получили большое развитие, и появилось много новых реакций синтеза полимеров. Сильно расширились наши знания о механизме реакций синтеза полимеров поликонденсационным методом и возникла необходимость разобраться в этом обильном материале.

Наряду с классическими реакциями равновесной поликонденсации, такими как, например, образование полиэфиров или полиамидов при действии дикарбоновых кислот на гликоли и диамины, появилось много новых реакций, различных по своим закономерностям [3, 4].

В качестве примеров таких процессов следует указать межфазную поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или дифенолами, дегидрополиконденсацию и особенно окислительную дегидрополиконденсацию, а также реакции полирекомбинации, полициклизации и некоторые другие [5].

Применение процессов неравновесной поликонденсации для синтеза полимеров в ряде случаев дает в руки исследователей новый метод тонкого регулирования структуры получаемых полимерных цепей, чего не удается достичь иными способами.

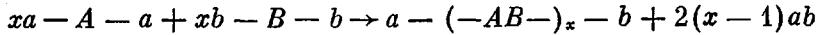
В последнее время эти новые процессы неравновесной поликонденсации получили большое развитие, так как с их помощью стало возможным получение ряда гетероцепочных полимеров, среди которых имеется много соединений, представляющих большой интерес как вещества, обладающие высокой термостойкостью, интересными электрофизическими свойствами, биологической активностью и т. п. В качестве примера укажем также, что синтез таких биологически важных полимеров как белки и полипептиды происходит в природе с использованием реакций неравновесной поликонденсации.

В процессе изучения закономерностей этих новых реакций было установлено, что все они имеют одну характерную особенность, а именно, они протекают как неравновесные превращения. Это привело к необходимости выделения таких реакций в отдельную группу процессов, получивших название «неравновесная поликонденсация» [3, 4]. Поскольку процессы поликонденсации в подобном аспекте стали рассматривать совсем недавно, нам кажется целесообразным изложить особенности неравновесной поликонденсации более подробно.

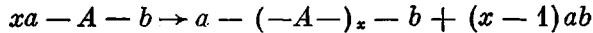
Определение равновесной и неравновесной поликонденсаций

Для ясности дальнейшего изложения условимся, что под поликонденсацией мы будем понимать процессы образования высокомолекулярных соединений, основанные на использовании реакции замещения. При этом наряду с образованием полимера часто происходит выделение того или иного низкомолекулярного продукта, как, например, воды, хлористого водорода, спирта и др. веществ. В связи с этим элементарный состав образующегося полимера отличается от элементарного состава исходного мономера или исходной смеси мономеров. В противоположность этому, полимеризация основана на реакции присоединения, и поэтому полимер и исходный мономер обычно имеют одинаковый элементарный состав *.

Исходя из такого определения, реакцию поликонденсации двух исходных веществ можно изобразить в общем виде следующим уравнением



или для случая, когда обе функциональные группы входят в состав одной и той же молекулы исходного вещества



Как было указано выше, в зависимости от строения исходных веществ и способа проведения реакция поликонденсации может быть осуществлена в двух вариантах, которые мы предложили называть равновесная и неравновесная поликонденсация [3, 4].

При этом уместно оговориться, что в некоторых случаях поликонденсации имеются признаки того и другого типа реакций, которые, к сожалению, еще мало исследованы и их изучение является делом будущего.

Равновесная поликонденсация является давно известным, классическим способом синтеза полимеров и очень хорошо изучена на большом числе примеров. Ее основные закономерности установлены в результате работ большого числа исследователей и освещены в обзорах и монографиях [6—17].

Примеров реакций, относящихся к равновесной поликонденсации, известно очень много. Особенно хорошо исследованными случаями этой реакции является образование полиамидов или полиэфиров при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами или, соответственно, гликолями, протекающее при нагревании их расплавленной смеси [13, 15].

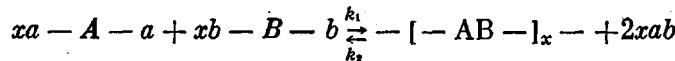
В противоположность этому неравновесная поликонденсация является новым процессом, который стал известен лишь сравнительно недавно и поэтому она изучена еще очень мало, а ее основные закономерности выясняются лишь в последнее время [18—20].

Детально исследованных случаев реакций неравновесной поликонденсации известно пока еще сравнительно немного, однако число их с каждым днем быстро возрастает. Уже сейчас на основании имеющихся данных эти реакции можно разбить на две группы, резко отличающиеся друг от друга. Первая группа реакций — это реакции, протекающие с большой скоростью в мягких условиях, при таких низких температурах, когда обменные реакции между образующимся полимером и низкомолекулярными продуктами реакции происходить не могут. В качестве примера реакций такого типа следует указать на быстро протекающую реакцию образования полиамидов или полиэфиров из хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или двухатомными фенолами в условиях межфазной поликонденсации или в растворе.

* Отметим, что сходство или различие состава образующегося полимера и исходного мономера или смеси мономеров являются вторичными признаками, так как в ряде случаев поликонденсации состав полимера и мономера одинаков. В то же время имеются случаи реакции полимеризации, в которых состав исходного мономера и образующегося полимера различен.

Ко второму типу неравновесных реакций относятся такие случаи поликонденсации, которые хотя и протекают довольно медленно при высоких температурах, тем не менее должны быть отнесены к неравновесной поликонденсации благодаря тому, что образующиеся при этом полимеры на определенном этапе являются весьма стойкими в условиях данной реакции и неспособными к гидролизу и другим реакциям с низкомолекулярными продуктами реакции, а также и к иным деструктивным превращениям, как, например, взаимодействию с исходными веществами или растущими макромолекулами. Вследствие такой устойчивости образующихся макромолекул в ходе реакции в системе отсутствуют деструктивные и иные обменные реакции, что и обуславливает необратимый и неравновесный характер всего процесса [18—20]. Примерами таких реакций является образование различных полимеров (например полиинов, полифениленоксидов, полидифенилметиленов, полибензимидазолов, полиаминотриазолов и т. п.) в реакциях дегидрополиконденсации, полирекомбинации, полициклизации и некоторых других, которые будут рассмотрены ниже.

Таким образом, основным отличием обоих видов поликонденсации будет величина константы равновесия реакции поликонденсации в уравнении:



Здесь константы прямой и обратной реакций будут близки в случае равновесной и сильно отличаться в случае неравновесной поликонденсации, т. е. $k_1 \gg k_2$.

Соответственно и константа равновесия $K = k_1 / k_2$ в первом случае будет иметь небольшую, а во втором большую величину (табл. 1).

Таблица 1
Константы равновесия для различных случаев реакции поликонденсации

Поликонденсации	Реакция	Исходные вещества	Константа равновесия	Литературная ссылка
Равновесная	Полиэтерификация	Пентаметиленгликоль + + адипиновая кислота	6,00	[21]
	То же	Ди-(β-оксиэтил)терефталат	4,90	[87]
	Полиамидирование	ω-Аминоундекановая кислота	8,88	[22]
	Поликоординация	Ацетилацетонат бериллия + + n, n'-(бис-ацетоацетил-фенил) оксид	4,00	[23]
Неравновесная	Этерификация	Фенол + бензоилхлорид	$4,26 \cdot 10^3$	[24]
	Полиэтерификация	n, n'-Диоксидифенилпропан + бис-хлорформнат n, n'-диоксидифенил-2,2-пропана	$4,743 \cdot 10^3$	[25]

Из данных табл. 1 следует, что когда мы говорим о неравновесной поликонденсации, имеется в виду практически неравновесный и необратимый процесс с высокими значениями константы равновесия. В соответствии с этим и данный обзор представляет попытку рассмотреть результаты, полученные при исследовании различных неравновесных процессов и выявить специфические особенности этого вида реакций, основным отличием которых является практическое отсутствие обратимой реакции полимера с низкомолекулярными продуктами (вода, спирт и т. п.), образующимися в процессе поликонденсации.

Отдельные примеры реакций неравновесной поликонденсации. При попытке составить перечень реакций, которые можно причислить к случаям

Таблица 2

Отдельные примеры реакций неравновесной поликонденсации

Реакция	Уравнение реакции	Образующиеся соединения
Полиэтерификация	$\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{HOArOH}$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{NaOArONa}$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{HOROH}$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{HOR'OH}$ $\text{CISO}_2\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HOArOH}$ $\text{RPOCl}_2 + \text{HOArOH}$ $\text{RPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 + \text{RPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{HSR'SH}$	Полиарилаты » Полиэфиры (сложные). Поликарбонаты Полисульфонаты Полифосфонаты » Полиэфирсульфоны Политиоэфиры
Полиамидирование	$\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{H}_2\text{NR'NH}_2$ $\text{CISO}_2\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{NR'NH}_2$ $\text{RPOCl}_2 + \text{H}_2\text{NRNH}_2$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{H}_2\text{NRNH}_2$ $\text{CICOCl} + \text{H}_2\text{NRNH}_2$ $\text{ClO}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{NCOCl} + \text{H}_2\text{NRNH}_2$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{H}_2\text{NNHRNH}_2$	Полиамиды Полисульфонамиды Полифосфонамиды Полиуретаны Полимочевины » Полигидразиды
Полиангидризация	$\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{HOOCR'COOH}$ $\text{CICOR}=\text{COCl} + \text{H}_2\text{O}$	Полиангидриды »
Полиацилирование	$\text{CISO}_2\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HArH}$ $\text{ClOCCR}=\text{COCl} + \text{HArH}$	Полисульфоны Поликетоны
Полиэфиризация	$\text{NaOArONa} + \text{XArX}$ (X-галоид) $\text{NaOArONa} + \text{ClICH}_2\text{ArCH}_2\text{Cl}$ $\text{HOROH} + \text{HOROH}$ $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH} \quad \text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{OH}$ $\text{HS}-\text{R}-\text{SH} + \text{HS}-\text{R}-\text{SH}$	Полиэфиры простые » » » » » » Полиэфиры (простые)
Окислительная дегидроополиконденсация		
Полидегидрохлорирование	$\text{BrCH}_2\text{COArCOCH}_2\text{Br} + \text{HSArSH}$ $\text{BrCH}_2\text{COArCOCH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{NArNH}_2$ $\text{ClN}_2\text{RNCl} + \text{H}_2\text{NRNH}_2$ $\text{ClArCl} + \text{H}_2\text{HRNH}_2$ $\text{HArH} + \text{ClRCI}$	Поликетосульфиды Поликетоамины Политриазены Полиамины Полиариленалкилы
Полирекомбинация	$\text{ArCH}_2\text{Ar} + \text{ArCH}_2\text{Ar}$ (или другие ароматические углеводороды, содержащие в молекуле два активных атома водорода) $\text{HC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{H} + \text{HC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{H}$	Полиуглеводороды
Дегидрополиконденсация	 RN BH NR (где X — группы, содержащие подвижные атомы водорода: OH, NH ₂)	Полиферроценилены Полиборазолы

Таблица 2 (продолжение) 3

Реакция	Уравнение реакции	Образующиеся соединения
Полиалкилирование	$\text{NaSRNa} + \text{BrR}'\text{Br}$ $\text{ClRCl} + \text{Na}_2\text{S}_4$ $\text{ClRCl} + \text{Na}_2\text{S}$ 	Полисульфиды Полиалкиленполисульфиды Полисульфиды » Полиуглеводороды
Дегидратационная поликонденсация		Полифенол (фенолформальдегидный полимер) Полисилоксаны » Полиамид (мочевиноформальдегидный полимер) Полиферроценалкилены
Полициклизация		Полипиразолы Полиоксадиазолы Полиаминоимидазолы Полибензимидазолы Пирроны Полихинолины Полибензтиазолы

неравновесной поликонденсации, мы убедились, что таких реакций известно довольно большое количество, и только то обстоятельство, что не была установлена специфика неравновесной поликонденсации, мешало их рассмотрению с общей точки зрения. Для иллюстрации этого положения в табл. 2 приведены имеющиеся в литературе данные о таких реакциях синтеза полимеров.

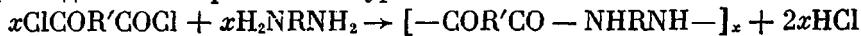
Примеры таких реакций не исчерпываются приведенными в табл. 2. В ней указаны лишь наиболее характерные. Однако следует заметить, что отсутствие кинетических данных и особенно определений константы равновесия элементарных химических реакций, лежащих в основе указанных в табл. 2 превращений, несомненно, сообщает некоторый элемент неопределенности в наши оценки характера приведенных реакций. Эти отнесения получат более реальную основу после количественного определения константы равновесия каждой из указанных реакций. Однако имеющиеся данные, основанные на характере самих реакций и на известных аналогиях, уже сейчас могут быть положены в основу предлагаемой схемы классификации реакций.

Остановимся теперь на характеристике тех химических особенностей проведения самой реакции, которые типичны для некоторых из указанных

выше различных случаев химических реакций неравновесной поликонденсации.

Межфазная поликонденсация, разработанная Морганом [26], проводится при смешении растворов реагентов в двух не смешивающихся жидкостях, например в воде и углеводороде, откуда и ее второе название — поликонденсация на границе раздела фаз.

Межфазная поликонденсация открыла новые возможности для синтеза ряда полимеров и поэтому привлекла большое внимание исследователей, как метод синтеза полиамидов, полиэфиров и многих других типов полимеров. В случае синтеза полиамидов реакция между исходным дихлорангидридом и диамином протекает по уравнению



Межфазная поликонденсация основана на реакции ацилирования диаминов или бисфенолов под действием хлористых ацилов или ароилов. Основной особенностью ее является применение таких активных исходных веществ, как хлорангидриды дикарбоновых кислот, благодаря чему достигается большая скорость реакции при обычной температуре.

Закономерности межфазной поликонденсации подробно исследованы и обобщены в обзорах, опубликованных Морганом [26], Фрунзе, Курашевым и Козловым [27], в монографии Моргана [28], Соколова [29] и других [4, 5].

Поликонденсация в растворе представляет вторую разновидность поликонденсационных процессов, протекающих с применением хлорангидридов дикарбоновых кислот и других активных производных. Эта реакция может проводиться как при низких, так и при повышенных температурах.

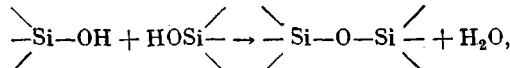
Поликонденсация в растворе бисфенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот использована [30] для синтеза полиарилатов (полифениленовых эфиров ароматических дикарбоновых кислот).

Применили высококипящие растворители (динил, дитолилметан, солов, α -хлорнафтилин и др.), благодаря чему реакция проводилась в растворе, что позволило получить высокомолекулярные полиэфиры [31, 32]. При этом Слонимский, Коршак, Виноградова и др. [33] сделали интересное наблюдение, что природа растворителя оказывает существенное влияние на свойства образующегося полиарилата. При применении хороших растворителей (солов, α -хлорнафтилин, нитробензол), в которых растворимы образующиеся полимеры, последние получаются в фибрillярной форме, в то время, как в случае плохих растворителей образуются глобуллярные структуры.

Низкотемпературная поликонденсация в растворе позволяет получать полиамиды, полисульфонамиды, полиэфиры и полиуретаны в растворе органических растворителей, иногда с применением третичных аминов [28, 34].

К числу неравновесных реакций относится также гомофункциональная поликонденсация силандиолов и силантриолов, приводящая к образованию кремнийорганических полимеров [35, 36].

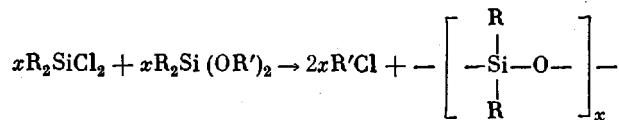
Эта реакция, выраженная уравнением



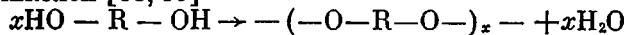
протекает полностью даже в присутствии воды, так как обратная реакция гидролиза силоксановых связей при низких температурах не имеет места [37]. Поскольку эта реакция является основной стадией в синтезе полиорганосилоксанов путем гидролитической поликонденсации, то и весь процесс является неравновесным.

Гетерофункциональная поликонденсация таких соединений, как дихлорсиланы и диаллоксисиланы, также относится к неравновесным процес-

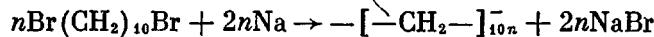
сам [35]:



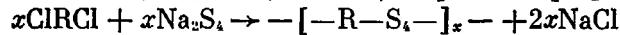
Сюда же относится образование простых полизифиров поликонденсацией различных гликолей [38, 39]



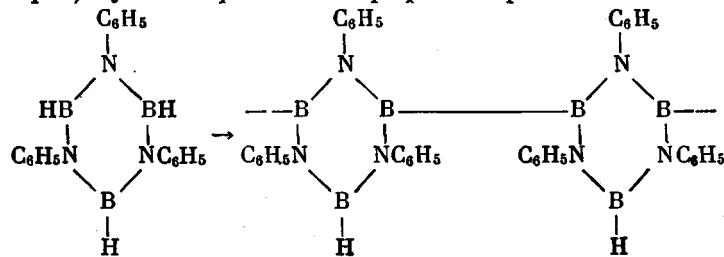
и синтезы различных полиуглеводородов с помощью реакции Вюрца [40—49]. В этом случае синтез проводится под действием металлического натрия из 1,10-дибромдекана, *n*-ксилиленхлорида и других дигалоидпроизводных по уравнению



При взаимодействии алкилендихлоридов с полисульфидом натрия образуются полиалкиленполисульфины (тиоколы) по реакции [43]

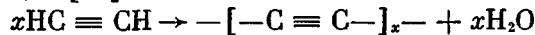


Еще одним примером неравновесной поликонденсации является дегидрополиконденсация. В этом случае, как показано в работе [44], может происходить отщепление водорода (например, при синтезе бороганических полимеров) путем нагревания N-трифенилборазола



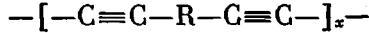
Наиболее интересный случай реакций этого типа — окислительная дегидрополиконденсация, которая основана на окислении углеводородов или их производных под действием кислорода или других окислителей и протекает с отщеплением водорода, фиксируемого окислителем.

В результате окислительной дегидрополиконденсации ацетилена в присутствии солей меди нами был получен новый полимер углерода — карбин — по реакции [45]

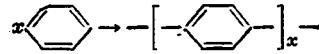


Карбин — новая, не известная ранее, линейная форма полимерного углерода.

Применение этой реакции рядом исследователей [45—49] к диацетиленовым соединениям типа $HC \equiv C-R-C \equiv CH$ позволило получить большое количество новых линейных полимеров, содержащих в цепи тройные связи, наряду с фениленовыми и другими группировками, общей формулы

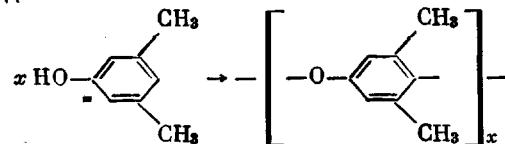


Еще один пример реакций этого типа — реакция получения полифенилена окислением бензола в присутствии хлористого алюминия и полухлористой меди, открытая Ковачиком и Кириякисом [50] и протекающая по уравнению



Окислительная дегидрополиконденсация, как показали Фокс и сотр. [51], позволяет успешно получать простые полифениленовые эфиры окис-

лением 1,2-диметилфенола кислородом воздуха в присутствии пиридино-вого комплекса меди



Полученные полимерные эфиры представляют продукты, химически стойкие и интересные в практическом отношении.

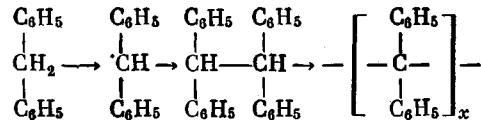
Еще одним примером окислительной дегидрополиконденсации является найденное Марвелом образование полиалкилендисульфидов [52] при окислении дитиолов



Следующий пример неравновесных поликонденсационных реакций — полирекомбинация.

Предварительно следует заметить, что в последнее время в химии полимеров все большее внимание привлекает проблема получения полимеров из таких веществ, которые не являются мономерами в полном смысле этого слова, т. е. не содержат двойных связей, циклов или каких-либо функциональных групп, способных вступать в реакцию полимеризации или поликонденсации. Один из путей, намечающих подход к решению этой проблемы, — использование открытой Коршаком, Сосиным и Чистяковой [53] реакции полирекомбинации, с помощью которой в полимеры могут быть превращены такие разнообразные классы органических веществ, как насыщенные углеводороды, эфиры, кетоны, амины, фенолы, нитрилы, альдегиды, спирты, элементоорганические соединения и многие другие вещества, не способные полимеризоваться обычными способами [47, 53—56].

Полирекомбинация представляет собой процесс синтеза полимеров, в случае дифенилметана выражаемый схемой



Элементарными процессами в полирекомбинации являются образование и рекомбинация свободных радикалов, получаемых при разложении перекиси трет. бутила, перекиси бензоила и других окисей.

Особенность мономеров, применяемых в полирекомбинации, заключается в необходимости наличия у них подвижного атома водорода, который легко отрывается свободными радикалами. При наличии двух реакционноспособных атомов водорода у мономеров получаются растворимые полимеры, при наличии трех и более атомов водорода — нерастворимые, трехмерные полимеры [54].

Весьма интересный новый случай неравновесной поликонденсации представляет реакция полициклизации. В результате этой реакции образуются полимеры циклоцепной структуры, которые интересны тем, что среди них имеется ряд веществ, отличающихся исключительно высокой термостойкостью.

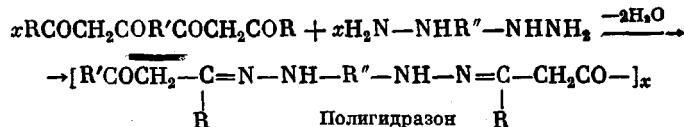
В настоящее время мы располагаем еще очень небольшим количеством данных о механизме реакции полициклизации, однако на их основании уже можно сделать некоторые обобщения и изложить в общем виде схематический механизм этих превращений, которые могут протекать как двухстадийный или одностадийный процесс.

На первом этапе это часто обычная равновесная реакция, протекающая при нагревании реакционной смеси и приводящая к образованию полiamидов, полиэфиров, полигидразонов и др. полимерных соединений. Закономерности этого типа реакции в общем не отличаются от известных для

аналогичных превращений. Заметим, однако, что в ряде случаев и первый этап этой реакции может быть проведен неравновесным путем посредством межфазной поликонденсации или реакцией в подходящем растворителе.

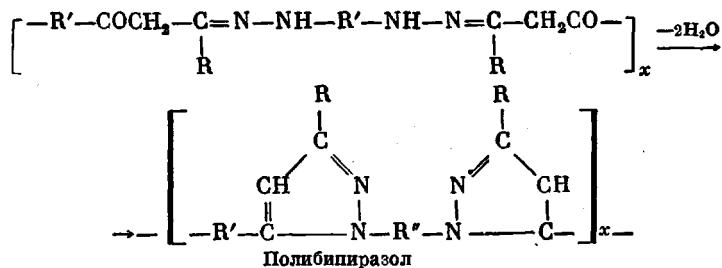
На втором этапе происходит собственно циклизация, т. е. замыкание гетероцикла, характерное для данной реакции. Этот этап уже представляется в большинстве случаев настоящую неравновесную поликонденсацию, так как при этом имеет место образование прочных циклов ароматического характера, протекающее как необратимый процесс.

Так, в случае образования полипиразолов, полученных впервые Коршаком, Кронгауз, Берлиным, Грибковой [57, 58], промежуточным продуктом был полигидразон, образующийся при реакции бис- β -дикетонов с дигидразинами или дигидразидами по схеме

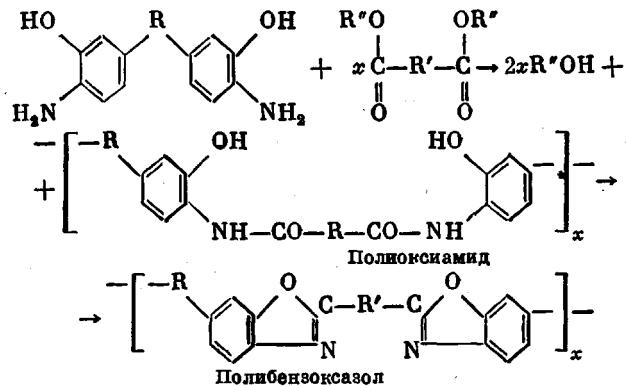


Эта стадия представляет собой обратимое превращение, так как известно, что реакция конденсации дикарбоновых соединений с дигидразином — равновесный процесс [59].

На второй стадии реакции полученный полигидразон превращается в полипиразол по реакции



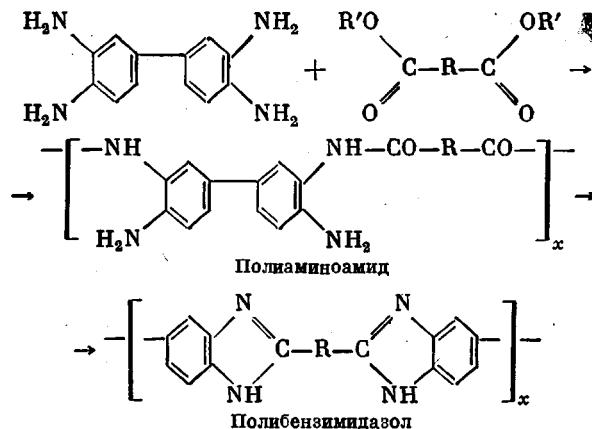
Такая же картина установлена и при синтезе полибензоксазолов [60—64], протекающем через промежуточную стадию полиоксиамидов, образующихся при взаимодействии исходных диаминодифенилов с эфирами дикарбоновых кислот по схеме



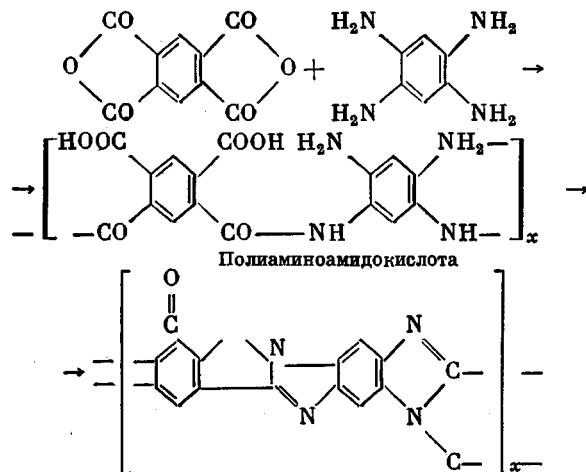
Образующийся на первом этапе реакции полиоксиамид путем циклизации превращается в полибензоксазол. Как в этом случае, так и в преды-

дущем, реакция может быть проведена с выделением промежуточного продукта или же сразу до конца с получением циклоцепочечного полимера.

Реакция образования полибензимидазолов, подробно изученная Марвелом [65] и другими исследователями [63, 66–68], протекает через промежуточную стадию полиаминоамида



Пирроны (полибензимидазопирролидоны) образуются двухстадийной поликонденсацией тетраминов с тетраэфирами или диангидридами тетракарбоновых кислот, протекающей по уравнению



Пиррон

При этом возникают уже два цикла: имидазольный и имидный [69–71].

Реакция полициклизации получила значительное развитие, в первую очередь, благодаря работам Марвела [65, 69] и привела к получению большого числа полимеров, содержащих в своей цепи такие гетероциклы, как триазольный [72], имидазольный [63, 65–68], пиразольный [57, 58], оксациазольный [73–75], оксацоловый [60–64], триазиновый [76], тиазольный [75], хиноксаноловый [77], пирроновый [69–71], хинолиновый [78], пиридиновый [79] и др.

Отличие неравновесной поликонденсации от равновесной

Существенное различие между равновесной и неравновесной поликонденсацией заключается в том, что в первом случае имеют место обменные реакции, протекающие между растущими макромолекулами образующегося полимера, между последними и исходными веществами, а также между

полимером и с низкомолекулярным продуктом реакции (вода и др.), в то время как в неравновесной реакции обменные превращения не имеют места.

Поэтому макромолекулы, возникающие в процессе равновесной поликонденсации, изменяются в ходе его, что отражается, в первую очередь, на фракционном составе (полидисперсности) образующегося полимера, а также на химическом строении полимерной цепи в случае синтеза смешанных полимеров.

При нагревании полимеров до температур, при которых обычно проводится равновесная поликонденсация, большую роль начинают играть также обменные реакции, протекающие между отдельными макромолекулами, как было показано на примере смесей различных полиамидов [80], а также смесей полиамидов с полиэфирами [81] и особенно смесей хелатных полимеров [82, 83].

В противоположность этому, продукты, образующиеся в реакции неравновесной поликонденсации, в тех условиях, в каких они возникают, чаще всего практически неспособны к обменным превращениям. Это относится как к синтезу полимеров в мягких условиях межфазной поликонденсации, так и при высоких температурах и жестких условиях проведения реакции поликлинизации и полирекомбинации.

Так, Коршак, Челнокова и Школина [72] показали, что после нагревания в течение 20 час. при 270° смеси двух поли-4-амино-1,2,4-триазолов, полученных при поликонденсации гидразина в одном случае с адипиновой и во втором с себациновой кислотами, исходные полимеры выделяются в неизменном виде, что свидетельствует об отсутствии обменных реакций между макромолекулами этих полимеров.

Получить смешанные поли-4-амино-1,2,4-триазолы, как показали Коршак, Челнокова, Школина, можно лишь поликонденсацией гидразина со смесью двух дикарбоновых кислот [72]. Таким образом, большая химическая стойкость полиаминотриазолов, полибензимидазолов и ряда других полимеров с гетероцикликами в цепи, является причиной, вызывающей отсутствие обменных реакций в процессе их синтеза при высоких температурах.

Еще одно существенное отличие неравновесной поликонденсации от равновесной наблюдается в случае совместной поликонденсации двух и большего числа различных исходных веществ.

Синтез полимеров, в частности полиамидов, полиэфиров, путем неравновесной поликонденсации в мягких условиях межфазной поликонденса-

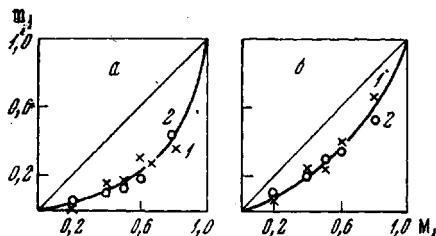


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной реакционной смеси при совместной межфазной поликонденсации хлорангидрида адипиновой кислоты со смесью различных количеств этилендиамина и *t*-фенилендиамина (а) и гексаметилендиамина (б):

1 — экспериментальные данные; 2 — вычислено по уравнению. M_i — мольная доля этилендиамина в исходной смеси мономеров; m — то же в сополимере

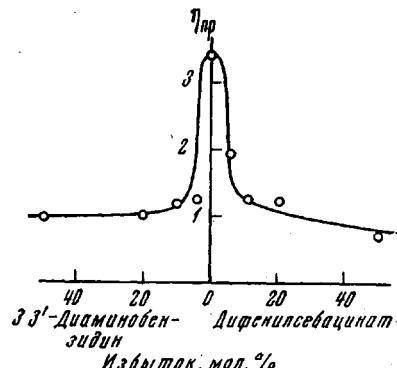


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полибензимидазола от соотношения исходных веществ [67]

ции или в растворе при низких температурах не сопровождается обменными превращениями, так как при низких температурах амидные и эфирные связи достаточно устойчивы и не способны к обменным реакциям.

Поэтому образование смешанных полимеров (сополимеров) посредством неравновесной поликонденсации происходит лишь при взаимодействии исходных веществ. При этом состав сополимера может быть вычислен по уравнению

$$\alpha = \lg \frac{A}{A_0} / \lg \frac{B}{B_0}$$

где A и B — концентрации исходных веществ [84, 85]. Справедливость этого уравнения была показана на примере реакции межфазной сополиконденсации этилендиамина и *m*-фенилендиамина, а также этилендиамина и гексаметилендиамина с хлорангидридом адициновой кислоты [86]. На рис. 1 показано, как изменяется состав этих сополимеров в зависимости от состава исходной смеси при сополиконденсации смеси диаминов с хлорангидридом адициновой кислоты. Как видно из этих данных, составы сополимеров и исходной смеси мономеров не совпадают, что определяется скоростью диффузии диаминов в органическую фазу. Реакционная способность диаминов имеет в этом случае лишь второстепенное значение. Таким образом, закономерности межфазной сополиконденсации существенно отличаются от закономерностей равновесной сополиконденсации. Как известно, в случае равновесной сополиконденсации сополимер всегда имеет тот же состав, что и исходная смесь мономеров, независимо от реакционной способности взятых мономеров.

Отметим также, что «правило неэквивалентности функциональных групп» соблюдается во всех исследованных случаях равновесной поликонденсации и на его основании оказывается возможным вычислить с достаточной степенью приближения молекулярный вес образующегося полимера [19, 20, 90]. В случае же неравновесной поликонденсации наблюдается более сложная картина. Так, известно немало реакций, в которых была установлена зависимость молекулярного веса от избытка исходных веществ, как это видно из рис. 2 для реакции синтеза полибензимидазола

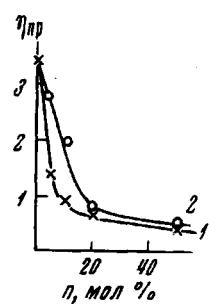


Рис. 3

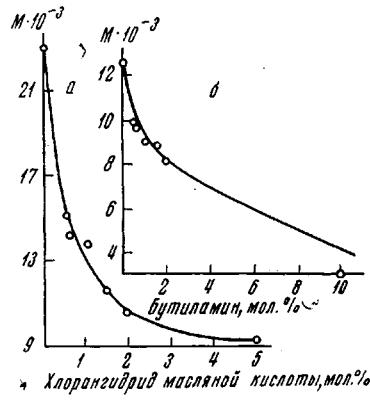


Рис. 4

Рис. 3. Изменение приведенной вязкости полибензимидазола в зависимости от количества прибавленных монофункциональных реагентов (n) [65]: 1 — стеариновая кислота, 2 — α -нафтиламин

Рис. 4. Изменение молекулярного веса полiamида в зависимости от количества прибавленного бутирилхлорида (а) и *n*-бутиламина [86] (б)

[68]. В случае же межфазной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами эта зависимость не соблюдается, и молекулярный вес полимера не изменяется при наличии избытка исходного вещества [93], в то же время при синтезе этим способом полиарилатов наблюдается характерный максимум при определенном соотношении исходных веществ [92].

Введениеmonoфункциональных веществ той же химической природы, что и исходные вещества, приводит к понижению молекулярного веса получаемых полимеров как в случае поликонденсации в расплаве (рис. 3), так и в межфазной поликонденсации (рис. 4, 5). Аналогичная зависимость установлена также и в случае реакции полирекомбинации, как это показано на рис. 6 для синтеза полидифенилметиlena [54]. В этом случае наблюдается зависимость молекулярного веса полимера от количества взятой в редакцию перекиси.

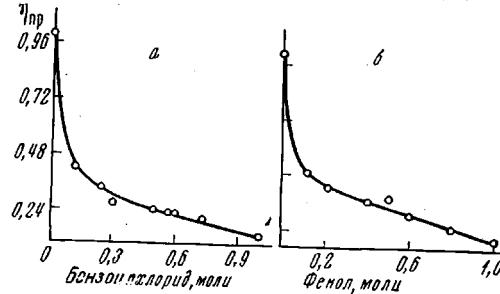


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости полиарилатов от введения различных количеств бензоилхлорида (а) и фенола (б) [87]

Распределение полимеров по молекулярным весам

Полимеры, синтезированные неравновесной поликонденсацией, в большинстве случаев отличаются более широким распределением по молекулярным весам, чем полимеры, полученные равновесными методами.

Исследование полимеров, полученных этими методами, показывает, в ряде случаев, наличие заметных различий в полидисперсности в зависимости от характера реакции синтеза. Так, в случае полиарилатов, полученных межфазной поликонденсацией или реакцией в растворе при повышенной температуре, найдено, что первые имеют более широкое распре-

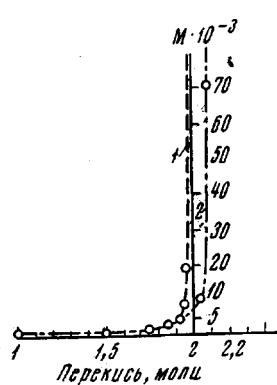


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость молекулярного веса полидифенилметиlena от отношения перекиси к углеводороду: 1 — теоретическая; 2 — экспериментальные кривые

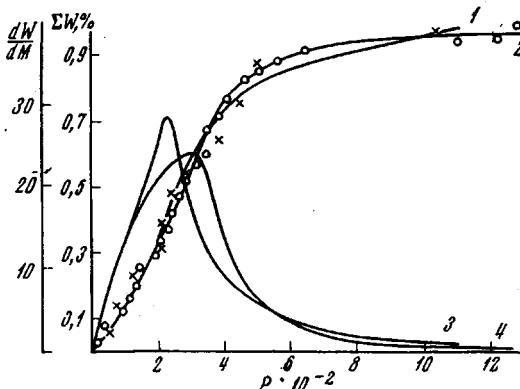


Рис. 7

Рис. 7. Молекулярно-весовое распределение поли-2,5(4'4''-дифениленфтальид)-1,3,4-оксадиазола, полученного поликонденсацией в полифосфорной кислоте [97]. Интегральные (1, 3) и дифференциальные кривые (2, 4) построены по результатам фракционирования на 13 (1, 3) и 25 фракций (2, 4) (P — коэффициент полимеризации; ΣW — суммарный выход фракций; dW/dM — функция распределения)

деление, чем вторые. Коэффициент полидисперсности M_w/M_n для первых имеет значение $\sim 1,5$, а для вторых — выше 2,0 [88]. В табл. 3 приведены данные исследования образцов полимеров, полученных поликонденсацией в различных условиях.

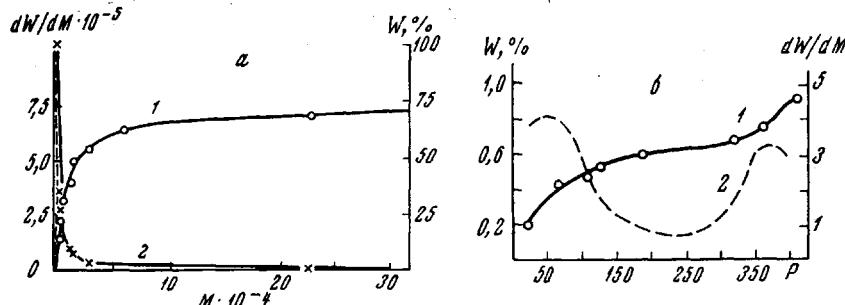


Рис. 8. Молекулярно-весовое распределение полидифенилметиlena [55] (а) и поликарбоната [99] (б): 1 — интегральная; 2 — дифференциальные кривые

Отметим, что при равновесной поликонденсации получаются полиефиры, отличающиеся меньшей полидисперсностью.

В случае полиарилатов, полученных межфазной поликонденсацией, распределение по молекулярным весам приближается к теории, выдвинутой Флори [8].

Таблица 3

Значения коэффициентов полидисперсности поликонденсационных полимеров

Полимер	Метод получения	M_w/M_n	Литературная ссылка
Равновесная поликонденсация			
Полидекаметиленадипинат	В расплаве	1,05	[94]
Неравновесная поликонденсация			
Полифенолфталеинизофталат	В растворе при нагревании	2,09	[95]
Поли-[9,9-бис-(4-оксифенил)флуорен]-изофталат	То же	2,19	[95]
Поли-(фенолфталеинанилид)изофталат	»	2,34	[96]
Поли-[<i>n,n'</i> -диоксидифенил-2,2-пропилен]изофталат	»	1,60	[88]
То же	Межфазной поликонденсацией	2,07	[88]
Поли-[<i>n,n'</i> -диоксидифенилметан]изофталат	В растворе при нагревании	1,52	[89]
То же	Межфазной поликонденсацией	2,03	[89]
Поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол]	То же	2,3	[100]
Полиуретан на основе пiperазина и этилен-бис-хлорформиата	»	1,35—3	[93]
Блок-полиэфироуретан строения [-N—(CH ₂) ₂ —NCOORCOO—] _x	»	3,6	[93]
$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \quad (\text{CH}_2)_3 \\ \qquad \\ \text{OH} \qquad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$			
Поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол]	В полифосфорной кислоте при нагревании	3,10	[97]
Полидифенилметилен	Полирекомбинация	43,0	[55]
Полиэтиленформальдисульфид	В растворе диоксана	4,0	[91]

Распределение по молекулярным весам поли-2,5-(4', 4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола, полученного поликонденсацией в полифосфорной кислоте, приведено на рис. 7.

Вычисленный по этим данным коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 3,1$, т. е. полидисперсность этого полимера довольно значительна [97].

В случае полиамидов отмечено значительное различие в полидисперсности продуктов, полученных межфазной поликонденсацией и при высоких температурах. Поэтому не удивительно, что Морган и Кволек [98] при нагревании расплавленного полиамида, полученного межфазной поликонденсацией, наблюдали понижение характеристической вязкости, а также уменьшение M_w/M_n , которое приближалось к величине, обычно наблюдавшейся у полимеров, полученных поликонденсацией в расплаве.

Исследование полидисперсности полимеров, полученных полирекомбинацией, показало, что они отличаются еще более высокой степенью полидисперсности [56].

Распределение по молекулярным весам полидифенилметилена (рис. 8, а) очень широкое и напоминает в этом отношении полизтилен высокого давления. Коэффициент полидисперсности, вычисленный для этого полимера, оказался равным 43. Однако вопрос о зависимости коэффициента полидисперсности от способа проведения реакции поликонденсации в настоящее время еще нельзя считать окончательно решенным. Было найдено несколько случаев бимодального распределения, как это можно видеть на рис. 8, б, где приведены данные Шнелла [99].

На основании рассмотренного материала можно сделать вывод, что в настоящее время возникло новое направление в синтетической химии полимеров, отличающееся широкими возможностями.

Приведенный нами материал позволяет выявить специфические особенности, присущие новому виду поликонденсационных превращений — неравновесной поликонденсации. Развитие этого направления открывает новые возможности для получения недоступных ранее полимеров и этим обогащает химию высокомолекулярных соединений, сильно расширяя ее синтетические возможности.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 25.
2. J. Gay-Lussac, J. Recluz, Ann., 7, 40, 1833.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Ю. А. Альбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 127.
5. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 109.
6. W. H. Sagather, Chem. Revs., 8, 353, 1931.
7. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., A182, 127, 1938.
8. P. J. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
9. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1946, стр. 33.
10. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 268.
11. В. В. Коршак, Успехи химии, 21, 121, 1952.
12. В. В. Коршак, Grundgesetze der Polykondensation. VEB, Verlag Technik, Berlin, 1953.
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 14.
14. В. В. Коршак, Сб. «Итоги науки. Химические науки. 7. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения», Изд-во АН СССР, 1961, стр. 9.
15. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 13.
16. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 92.

17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968.
18. В. В. Коршак, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 127.
19. В. В. Коршак, J. Pure Appl. Chem., 12, 101, 1966.
20. В. В. Коршак, Успехи химии, 35, 1030, 1966.
21. M. Davies, D. R. Hill, Trans. Faraday Soc., 49, 395, 1953.
22. R. Verzog, Ann. Chim., 8, 101, 1953.
23. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Виноградов, J. Polymer Sci., C16, 2565, 1967.
24. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 174, 1091, 1967.
25. A. Dems, J. Pieniazek, E. Turska, Bull. Acad. Polonaise Sci., Ser. chim., 8, 177, 1965.
26. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
27. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Коэлов, Успехи химии, 30, 593, 1961.
28. P. W. Morgan, Condensation Polymers; by Interfacial and Solution Methods, New York — London — Sydney, 1965.
29. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
30. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 636.
31. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Polyesters. Pergamon Press, Oxford — London — Edinburg — New York — Paris — Frankfurt, 1965, p. 452.
32. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты, Изд-во АН СССР, 1964.
33. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; Высокомолек. соед., А9, 402, 1967.
34. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 2693, 1964.
35. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 48.
36. К. А. Андрианов, Metallorganic polymers, New York — London — Sydney, 1964.
37. Z. Lasocki, S. Chrzanowicz, J. Polymer Sci., 59, 259, 1962.
38. C. R. Fordyce, E. L. Lowell, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1905, 1910, 1912, 1939.
39. W. A. Lazier, Chem. Zbl., 1940, 2721.
40. A. Franke, O. Kienberger, Monatsh. Chem., 33, 1189, 1912.
41. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. E. Kirby, R. A. Jacobson, J. Amer. Chem. Soc., 52, 5279, 1930.
42. А. А. Ваншийт, М. Г. Краковяк, Высокомолек. соед., 5, 805, 1963.
43. J. Baer, Англ. пат., 279406, 1926.
44. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2223.
45. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, Докл. АН СССР, 136, 1342, 1961.
46. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. Докл. АН СССР, 144, 115, 1962.
47. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, А. М. Сладков, J. Polymer Sci., C4, 1315, 1964.
48. A. Hay, J. Organ. Chem., 25, 1275, 1960.
49. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1905.
50. R. Kovacic, A. Kyriakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 454, 1963.
51. T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, J. Polymer Sci., 31, 173, 1958.
52. C. S. Marvel, L. E. Olsen, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3089, 1957.
53. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Докл. АН СССР, 121, 299, 1958.
54. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева. J. Polymer Sci., 52, 213, 1961.
55. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский, Докл. АН СССР, 158, 915, 1964.
56. Г. Д. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 1848, 1964.
57. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, Докл. АН СССР, 149, 602, 1963.
58. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, J. Polymer Sci., A3, 2425, 1965.
59. В. В. Коршак, Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 412.
60. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Авт. свид. 170659, 1964.
61. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Докл. АН СССР, 163, 116, 1965.
62. В. С. Якубович, Г. В. Мясников, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
63. I. Iwakura, K. Ino, I. Imai, J. Polymer Sci., A2, 2605, 1964.
64. T. Kubota, K. Nakanishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.

65. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
 66. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., 7, 280, 1965.
 67. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изыннеев, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 7, 285, 1965.
 68. А. А. Изыннеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1828.
 69. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
 70. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977, 1965.
 71. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Р. Д. Кацарова, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
 72. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1774, 1959.
 73. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
 74. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русланов, J. Polymer Sci., C16, 2635, 1967.
 75. I. Mulvaney, C. S. Marvel, J. Organ. Chem., 26, 95, 1961.
 76. H. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9, 1960.
 77. J. K. Stille, J. R. Williamson, J. Polymer Sci., A2, 3867, 1964.
 78. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Высокомолек. соед., 69, 171, 1967.
 79. R. C. Houtz, Text. Res. J., 20, 786, 1950.
 80. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомолек. соед., 2, 984, 1960.
 81. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, 147, 1365, 1962.
 82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 6, 1987, 1964.
 83. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Виноградов, J. Polymer Sci., C16, 2565, 1967.
 84. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
 85. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. химии, 32, 673, 1959.
 86. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 2062.
 87. W. Giehl, P. F. Forster, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 463, 1956.
 88. В. В. Коршак, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 29.
 89. Г. М. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 1436, 1965.
 90. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 48, 36, 1945.
 91. E. M. Fettes, H. Mark, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2239, 1963.
 92. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 978, 1960.
 93. E. L. Wittbecker, W. S. Spliethoff, J. Appl. Polymer Sci., 9, 213, 1965.
 94. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Ж. общ. химии, 19, 2109, 1949.
 95. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 160, 119, 1965.
 96. С. А. Павлова, Диссертация, 1970.
 97. Д. Р. Тур, Диссертация, 1970.
 98. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A1, 1147, 1963.
 99. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
 100. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 181, 1964.

NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova

Summary

Regularities of non-equilibrium polycondensation were studied. Synthetic possibilities and peculiarities of non-equilibrium polycondensation reactions were shown. Non-equilibrium polycondensation can be used to prepare new, formerly unknown polymers, such as thermostable polymers, biopolymers, etc.