

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
2. М. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 6, 1450, 1964.
3. Т. Б. Бобров, В. Р. Регель, Т. П. Сапфирова, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1968, 661.
4. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 3099, 1968.
5. П. Ю. Бутягин, Диссертация, 1966.
6. Б. В. Павлов, Высокомолек. соед., 1, 1227, 1959.
7. Н. Н. Jellinek, J. Polymer Sci., 5, 264, 1950.
8. E. E. Casassa, J. Polymer Sci., 4, 405, 1949.

УДК 541.64:678.675

ОБ УСКОРЕНИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

*Л. Б. Соколов, Л. М. Литвиненко, В. И. Логунова,
С. С. Медведь, В. А. Савелова, Н. М. Ченцова*

В настоящее время в практике синтеза полимеров широко применяются гетерогенные системы, содержащие воду. Причем целый ряд фактов говорит о том, что вода способствует получению высокомолекулярных продуктов. Так, отмечалось [1], что при межфазном и газофазном способах синтеза полиамидов, исходя из дихлорангидридов и диаминов, молекулярный вес полимеров, полученных в гетерогенных неводных системах, гораздо меньше, чем при синтезе их в гетерогенных системах, содержащих воду. Было показано [2], что при эмульсионной поликонденсации вода необходима не только как вторая фаза гетерогенной системы, но иногда в значительных количествах (до 20—30%) и как составная компонента самой органической (реакционной) фазы.

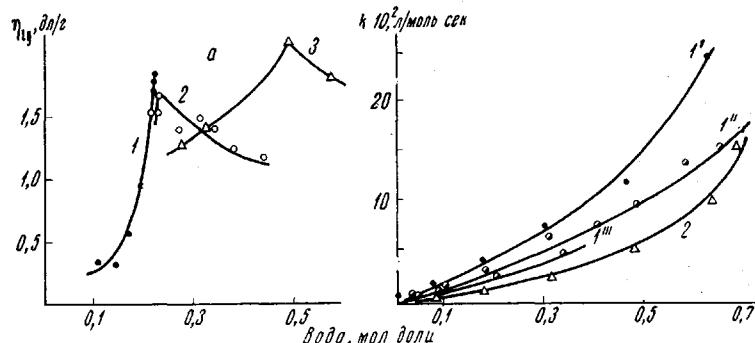
Эти и некоторые другие данные заставили предположить [2], что вода способствует образованию высокомолекулярных полиамидов за счет ускорения основной реакции — ацилирования диаминов дигалоидангидридами. Это предположение в корне отличается от наиболее распространенной точки зрения [3] на воду, как на агент, обрывающий цепь макромолекулы путем гидролиза дигалоидангидрида и соответствующих концевых групп. Поэтому мы решили провести на модельных реакциях прямые опыты по измерению констант скоростей ацилирования аминов галоидангидридами и гидролиза последних в водно-органических средах. Модельными реакциями в наших опытах были: *n*-анизидин (*n*-АН) + *n*-толуолсульфохлорид (*n*-ТСХ); дифторангидрид изофтальевой кислоты (ФАИК) + + анилин; ФАИК + H₂O.

Результаты и их обсуждение

Влияние содержания воды на скорость взаимодействия *n*-АН с *n*-ТСХ было изучено для бинарной системы тетрагидрофуран (ТГФ) — вода и в тройной системе ацетон (АЦ) — циклогексанон (ЦГН) — вода при широком варьировании содержания воды в этих системах. Реакция хорошо описывается уравнением второго порядка. Выбранные гомогенные смеси представляют собой модели органической фазы эмульсионных систем ТГФ — вода — сода и ЦГН — АЦ — вода — сода, успешно использованных ранее [2, 4] для синтеза ароматических полиамидов.

Из рисунка видно, что константа скорости ацилирования значительно возрастает при увеличении содержания воды в смешанном растворителе. Симметрично этому (до определенного предела) увеличивается молекулярный вес полимеров.

Следовательно, возрастание молекулярного веса полимера связано с увеличением скорости ацилирования под действием воды. Правда, по достижении некоторого значения молекулярный вес поламида начинает



Зависимость логарифмической вязкости поламидов (а) и константы скорости ацилирования (б) от содержания воды в реакционной среде:

а — полидифенилоксид-4,4'-изофталамид (по данным [4]) в системах: 1 — ЦГН — CCl_4 — вода — сода; 2 — ЦГН — ацетон — вода — сода; 3 — поли-*m*-фениленизо-фталамид (по данным [2]) в системе ТГФ — вода — сода; б — 1 — *n*-АН + *n*-ТСХ в сист-емах ацетон — ЦГН — вода при соотношениях ацетон : ЦГН 5,67 (1'), 1,41 (1'') и 0,352 (1'''); 2 — *n*-АН + *n*-ТСХ в системах ТГФ — вода

уменьшаться несмотря на то, что скорость ацилирования продолжает неуклонно возрастать. Падение молекулярного веса может быть связано как с уменьшением растворимости поламида при увеличении содержания воды в смеси, так и с возрастающей долей гидролиза дигалоидангидрида в этих условиях. Для выяснения роли последнего обстоятельства нами получены прямые данные по интенсивности влияния воды соответственно на скорость реакций ацилирования и гидролиза в одних и тех же водно-органических смесях.

Данные по соответствующим реакциям ФАИК приведены в таблице, из которой видно, что при увеличении содержания воды в системе кон-

Зависимость констант скорости взаимодействия ФАИК с анилином k_a и водой k_g от содержания воды в смесях ТГФ — вода при 25°

Содержание воды, об. %	$k_a \cdot 10^4$, л/моль·сек	$k_g \cdot 10^4$, л/моль·сек	k_a/k_g	β , %
0	13	—	—	—
6	38	0,17	220	(6,9)
10	76	0,31	250	10,1
25	310	0,47	660	9,5
40	700	0,63	1110	9,0
50	1150	0,73	1570	8,1

станта скорости ацилирования ФАИК увеличивается больше, чем константа скорости его гидролиза.

Последняя колонка таблицы показывает, какую долю (β) * составляет гидролиз в начальный момент времени в общей скорости превращения

* Под величиной β мы понимаем отношение скорости гидролиза к сумме скоростей гидролиза и ацилирования

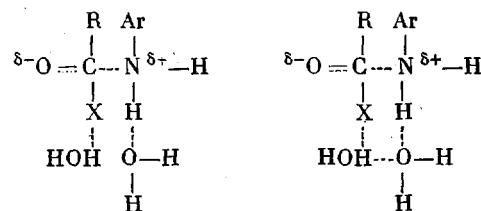
$$\beta = \frac{v_{0g}}{v_{0g} + v_{0a}} \cdot 100\% = \frac{k_g(\text{вода})}{k_g(\text{вода}) + k_a(\text{анилин})} \cdot 100\%,$$

где v_0 — скорость в начальный момент времени.

ФАИК и как эта доля изменяется с увеличением содержания воды в смеси (концентрация анилина 0,2 моль/л). Видно, что, несмотря на значительное увеличение концентрации воды как реагента, величина β не увеличивается, и даже несколько уменьшается.

К сожалению, получить строгую количественную информацию, аналогичную рассмотренной выше, для систем, используемых для полиамиди-рования, не представляется возможным из-за очень высоких скоростей реакций. Однако и полукаличественные данные, полученные нами для реакции дихлорангидрида изофтальевой кислоты (ХАИК) с анилином в смесях ТГФ — вода, убеждают в том, что доля процесса гидролиза, сопутствующего ацилированию, мала в широком интервале изменения содержания водной составляющей в смеси. Так, глубина ацилирования анилина (0,01 моль/л), ХАИК (0,0025 моль/л) за 15 сек. при 25° составляет 98% в 50%-ной смеси ТГФ с водой и 74% в «сухом» ТГФ, содержащем 0,02% воды.

Что касается механизма ускоряющего действия воды в реакциях ацилирования аминов галоидангидридами, то, исходя из данных работ по изучению влияния протонных добавок [5] и среды [6] на скорость образования амидов карбоновых и арилсульфокислот, можно предположить следующие структуры активированных комплексов с участием водородных связей с водой:



Благодаря этому облегчается отщепление HX , что приводит в случае полиамиди-рования к увеличению скорости роста полимерной цепи и, следовательно, к увеличению молекулярного веса полимера.

Можно полагать, что некоторые другие процессы поликонденсации, аналогичные полиамиди-рованию, также будут протекать в присутствии воды быстрее, чем в органических средах, за счет сходного механизма. В качестве примера можно привести данные по увеличению молекулярного веса полиамидокислот [7] и по ускорению взаимодействия диаминов и диизоцианатов [8] при добавлении воды в реакционную систему.

Экспериментальная часть

Реагенты очищали как описано в [9].

Скорость ацилирования *n*-АН с *n*-ТСХ в ТГФ и его смесях с водой определяли с помощью диазометрической методики, заключающейся в потенциометрическом определении остаточного *n*-АН нитритом натрия в солянокислой среде. Для измерения скорости ацилирования в системах АЦ—ЦГН — вода определяли количество образовавшегося хлоргидрата *n*-АН по электропроводности соответствующих растворов, причем предварительно строили кривые зависимости электропроводности от концентрации солянокислого *n*-АН для каждой системы.

Скорость гидролиза ФАИК определяли по количеству образующегося HF при помощи реакции с $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ «после изоляции» непрореагировавшего ФАИК и ТГФ добавлением хлороформа.

Кинетику ацилирования анилина ФАИК и расчет констант скоростей ацилирования и гидролиза ФАИК проводили так же, как описано в работе [10].

Все кинетические опыты проведены при 25°.

Выводы

Установлено увеличение скорости реакции галоидангидридов с аминами при увеличении содержания воды в водно-органических средах. Это в ряде случаев может быть причиной образования высокомолекулярных полимеров.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол
Донецкое отделение Института физиче-
ской химии АН УССР

Поступила в редакцию
11 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 1899, 1965.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.
4. Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Н. В. Новожилова, Т. В. Кудим, В. Д. Герасимов, Д. Ф. Соколова, Г. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., A11, 1121, 1969.
5. Л. М. Литвиненко, Г. В. Семенюк, И. М. Олейник, Докл. АН СССР, 176, 1107, 1967.
6. Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, Реакционная способность органических соединений, 5, 838, 862, 1968.
7. С. А. Закоцников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., B9, 837, 1967.
8. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
9. Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, Ж. органич. химии, 36, 1524, 1966; Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. органич. химии, 33, 1059, 1963.
10. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Д. Ф. Соколова, Докл. АН СССР, 189, 347, 1969.

УДК 541.64:542.952/954:674.03

ПРИВИВКА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА К ДРЕВЕСИНЕ

Н. Д. Прищепа, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов

Древесно-пластмассовые материалы (ДПМ), получаемые путем пропитки древесины мономерами или олигомерами с последующим отверждением под действием ионизирующего излучения, сочетают в себе свойства исходной древесины и полимерного материала [1, 2].

Одним из основных требований, предъявляемых к изделиям из древесины, является стабильность форм и размеров во влажной среде.

Для улучшения этой характеристики древесины до сих пор использовали различные методы: сшивка с формальдегидом, тепловая обработка, пропитка термореактивными фенольными смолами [3].

В случае радиационно-химической модификации древесины также можно повысить ее формостабильность. Некоторые авторы [4, 5] связывают это свойство ДПМ с привесом полимера: с увеличением привеса формостабильность улучшается. В случае абсорбции воды образцами сосновой, модифицированной с помощью смеси стирол—метanol — вода, количество поглощенной влаги было значительно меньше, чем для исходной древесины [6].

Ранее нами было исследовано влияние агентов набухания на привес и прививку полимера [7]. В данной работе изучали влияние привеса