

УДК 541.64:542.952/954:541.1

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИИ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

*Л. Б. Соколов*

В последние годы интерес к процессам поликонденсации, в том числе их механизму и физико-химическим закономерностям, значительно возрос. Это обусловлено возникновением новой области — химии необратимых (неравновесных) процессов поликонденсации, давшей в короткие сроки значительный практический результат (получение ароматических и гетероциклических полимеров).

Экспериментальные данные по новым процессам поликонденсации вступают в противоречие с теорией поликонденсационных процессов, развитой в 1929—1959 гг. на основе исследования лишь обратимых (равновесных) случаев поликонденсации, притом преимущественно в расплаве. Поэтому анализ данных по новым видам поликонденсационных процессов и уточнение на основе этих данных некоторых общих вопросов теории поликонденсационных процессов является важной задачей.

В данной работе это выполнено в основном на примерах поликонденсационных процессов с участием нового класса мономеров — дигалоидандиридов карбоновых кислот.

**Общая схема поликонденсационных процессов**

Реагентами, непосредственно участвующими в поликонденсационном процессе, являются соединения, имеющие в молекуле не менее двух реакционных центров, т. е. групп, способных вступать в реакцию роста цепи. Поликонденсацией следует считать процесс синтеза макромолекул из мономеров, протекающий путем взаимодействия друг с другом реакционных центров, принадлежащих как молекулам би- или полифункциональных мономеров, так и растущим полимерным цепям. Таким образом, наращивание цепи полимера при поликонденсации происходит в результате бимолекулярной реакции между двумя любыми реакционными центрами. В поликонденсационных процессах в результате акта роста оба реакционных центра гибнут [1], и в этом их важное отличие от процессов полимеризации. Многие исходные вещества для синтеза полимеров (поликонденсационные мономеры) содержат в своей молекуле стабильные реакционные центры, называемые функциональными группами. У многих мономеров реакционные центры создаются в реакционной системе, поэтому такие мономеры можно назвать мономерами со скрытой функциональностью.

В поликонденсационных процессах следует четко выделять три стадии: 1) образование реакционных центров; 2) рост и 3) обрыв цепи макромолекулы.

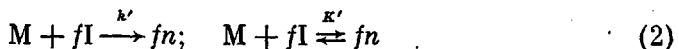
**Стадия образования реакционных центров.** У многих мономеров реакционные центры бывают созданы специальными синтезами заранее, до стадии роста цепи. Поэтому поликонденсация таких мономеров не включает стадию образования реакционных центров. Это можно сказать про

мономеры со стабильными реакционными центрами, т. е. с функциональными группами. Для ряда случаев, особенно при поликонденсации мономеров с активными (нестабильными) реакционными центрами, наряду с реакциями роста цепи, в том же реакционном объеме протекают и реакции создания реакционных центров мономеров. Поэтому для таких случаев стадию образования реакционных центров следует учитывать при рассмотрении закономерностей поликонденсации.

Стадия образования реакционных центров может быть как необратимой, так и обратимой



Здесь  $M$  — мономер;  $n$  — реакционный центр;  $k'$  и  $K'$  — константы скорости и равновесия стадии образования реакционных центров мономеров. Если при этом учесть функциональность мономера  $f$  и что эта стадия обычно протекает с участием вещества  $I$ , то для обеих реакций (1) получим более развернутые схемы

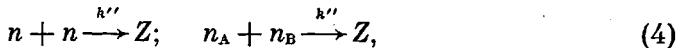


Химизм стадии образования реакционных центров может быть различен. Так, на этой стадии, кроме образования реакционных центров, может происходить и образование (выделение) какого-либо побочного продукта. Скорости образования реакционных центров для реакций типа (2) следующие:

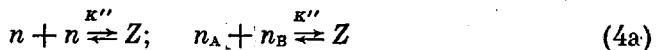
$$\frac{dn}{dt} = k'f[M][I]; \quad \frac{dn}{dt} = k'f[M][I] - k'[n] \quad (3)$$

Учет стадии образования реакционных центров необходим при таких случаях поликонденсации, как катализическая полизерификация, полирекомбинация и другие случаи радикальной поликонденсации, например окислительное полисочетание фенолов. В последнем случае реакционные центры образуются в результате протекания, по крайней мере, четырех последовательных реакций. Такая многостадийность образования реакционных центров усложняет связь молекулярного веса полимера с соотношением между исходными реагентами и вследствие этого вызывает трудности при отнесении подобных процессов к тому или иному классу (поликонденсация или полимеризация).

**Стадия роста цепи макромолекулы.** Отличительной чертой стадии роста при поликонденсации является ее бимолекулярность, второй порядок, показывающий, что при поликонденсации рост макромолекул протекает путем взаимодействия двух любых реакционных центров. Стадия роста может быть как необратимой



так и обратимой



Здесь  $Z$  — образовавшаяся связь в полимере. В отличие от этого, схема стадии роста процессов полимеризации следующая:

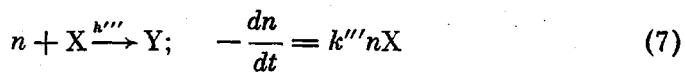


Скорость убыли количества реакционных центров при поликонденсации выражается соответствующими уравнениями, например,

$$-\frac{dn}{dt} = k''n^2, \quad -\frac{dn}{dt} = k''n_A n_B \quad (6)$$

Именно по стадии роста следует различать необратимые (неравновесные) и обратимые (равновесные) процессы поликонденсации. В ряде поликонденсационных процессов на стадии роста цепи, кроме образования связи между реакционными центрами, происходит образование (выделение) какого-либо низкомолекулярного продукта и, таким образом, химизм стадии роста при поликонденсации может быть очень разным.

**Стадия обрыва растущей цепи.** При необратимых процессах поликонденсации она заключается в полной дезактивации реакционных центров



Здесь  $X$  — монофункциональная примесь;  $Y$  — дезактивированный реакционный центр. Для обратимых процессов поликонденсации можно сказать, что обрыв (вернее разрыв) цепи макромолекулы происходит за счет обратимости реакций роста.

Иногда к этой стадии поликонденсации можно отнести и физические процессы, приводящие не к обрыву, а к прекращению роста, например, увеличение вязкости системы, экранирование реакционных центров цепи, сворачивание ее в плохом растворителе и т. д. При прекращении роста реакционный центр сохраняет свою химическую активность (не является дезактивированным), но, как правило, не имеет подвижности, необходимой для успешного протекания реакции роста.

Знание механизма реакций обрыва, их скоростей имеет большое значение для определения молекулярного веса полимеров, особенно при необратимых процессах поликонденсации. Так, исходя из приведенной выше общей схемы поликонденсационных процессов, было показано [2], что степень поликонденсации  $P$  при полном завершении необратимого процесса связана с начальными скоростями роста и обрыва ( $v_p, v_o$ ) следующим образом:

$$P = \frac{4v_p}{v_o \ln 2 \frac{v_p}{v_o}} \quad (8)$$

Было бы важным экспериментально проверить это уравнение.

### Реакционноспособность мономеров и закономерности поликонденсации

Активность реакционных центров би- или полифункциональных мономеров определяет кинетику стадий роста и обрыва в поликонденсационных процессах. Различная реакционноспособность мономеров приводит, как правило, к различным закономерностям их поликонденсации.

**Роль и оценка реакционноспособности мономеров.** Применение очень реакционноспособных мономеров приводит к существенным отклонениям закономерностей от классических, установленных [3] для процессов поликонденсации в расплаве. Так, применение в гетерогенных системах высококоактивных мономерных пар с константами взаимодействия до  $10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$  приводит к специфическим закономерностям поликонденсации (межфазная поликонденсация), обусловленным конкуренцией химических и диффузионных процессов. Снижение скорости взаимодействия мономеров до  $10^2 \text{ л/моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$  (совместно с другими факторами) приводит к иным, чем при межфазном способе, закономерностям; например к эмульсионной поликонденсации ароматических диаминов и дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот. Влияние реакционноспособности мономеров на закономерности поликонденсации хорошо иллюстрируется рис. 1, где представлены данные по поликонденсации с участием различных дигалоидангидридов в одних и тех же системах.

Из уравнения (8) видно, что для получения полимеров высокого молекулярного веса наибольший интерес представляют мономеры с большой скоростью роста, т. е. мономеры с высокой активностью. Однако не следует преувеличивать значение очень быстрых процессов в практике поликонденсационного синтеза полимеров: в ряде случаев скорость реакции роста может быть чрезмерной (для получения высокомолекулярного продукта). Особенно это относится к гомогенным системам. В самом деле, если до момента полного усреднения концентрации реагентов по объему процесс

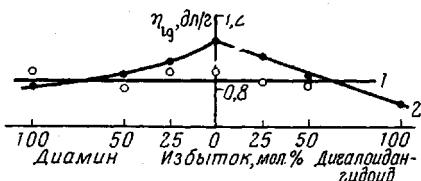
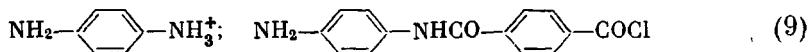


Рис. 1. Зависимость логарифмической вязкости полимера от исходного соотношения мономеров при поликонденсации гексаметилендиамина с дихлорангидридом терефталевой кислоты (1) и с дифторангидридом терефталевой кислоты (2) в системе метиленхлорид — вода [4]

поликонденсации завершится, то при необратимых процессах это приведет к образованию низкомолекулярного продукта. В ряде случаев увеличение активности мономеров в реакции роста приводит к ускорению также и нежелательных (побочных) реакций. Следовательно, необходима не просто высокая активность мономеров, а ее оптимальное значение. Удачным примером в этом отношении может служить применение вместо дихлорангидридов кислот дифторангидридов для синтеза полiamидов в растворителях, активных по отношению к хлорангидридам [4].

Для оценки активности поликонденсационных мономеров применяют обычно или монофункциональные модели или пользуются упрощенным вариантом корреляционного анализа. Так, для оценки активности первой и второй групп диаминов в реакциях с диангидридами и дигалоидангидридами в органических средах используют [5, 6] значения  $pK_a$  в воде. Кроме среды на активность второй  $NH_2$ -группы диамина будут оказывать различное влияние и соответствующие заместители. Так, например, трудно ожидать одинаковой активности  $NH_2$ -групп в обычно сравниваемых соединениях



В настоящее время методом молекулярных орбиталей проводятся расчеты величин, коррелирующих с активностью мономеров, например галоидангидридов [7]. Однако расчеты и опыты на модельных соединениях следует подкреплять непосредственными экспериментальными данными по константам скорости взаимодействия реакционных центров бифункциональных мономеров, хотя некоторые авторы [8] считают имеющиеся в этой области трудности очень значительными.

**Мономеры с зависимыми функциональными группами.** Среди часто применяемых в практике поликонденсации мономеров имеются соединения с зависимыми функциональными группами, т. е. такие соединения, у которых активность второй (вторичной) группы изменяется после того, как первая прореагирует. К мономерам такого типа следует отнести большинство мономеров ароматического ряда и мономеры алифатического ряда с числом  $CH_2$ -групп  $< 10$ . Разница в реакционноспособности первичных и вторичных групп (отношение констант скоростей  $k_1/k_2$ ) может быть значительной. Так, Л. В. Курицыным и автором недавно показано, что  $k_1/k_2$  для дихлорангидрида терефталевой кислоты лежит в пределах от 2,7 до 15 в зависимости от второго реагента — амина. Ясно, что величина  $k_1/k_2$  будет определять закономерности поликонденсации. Так, если  $k_1/k_2$  велико, то это равносильно введению в систему малореакционного, почти монофункционального, соединения.

Таблица 1

Расчет степени поликонденсации полимера от соотношения мономеров А : В при различной относительной активности первичной и вторичных групп мономеров и при глубине реакции 99,8% [9]

Соотношение мономеров	Степень поликонденсации при $k_1/k_2$ равном			Соотношение мономеров	Степень поликонденсации при $k_1/k_2$ равном		
	10	1,0	0,1		10	1,0	0,1
1,000	6,0	94	1620	1,050	4,5	26	119
1,001	5,9	88	1290	1,100	3,7	14	62
1,005	5,8	70	713	1,200	2,8	8	33
1,010	5,6	56	458				

Наибольший интерес представляют поиски систем с  $k_1/k_2 < 1$ , т. е. мономеров, у которых активность вторичной группы была бы больше, чем у первичной. Для таких мономеров возможно [9] получение полимера с большим молекулярным весом при малой глубине процесса ( $\leq 100\%$ ) и при неэквимолярном соотношении мономеров (табл. 1). Создание мономерных пар с  $k_1/k_2 < 1$  возможно путем синтеза специальных мономеров, а также подбором селективных катализаторов.

Регулирование активности реакционных центров. Для каждого способа поликонденсации, каждого конкретного набора условий требуется применение мономеров с определенной (оптимальной) активностью. Традиционным способом регулирования активности мономеров для поликонденсации является изменение природы реакционных центров, причем тенденция применять все более и более активные мономеры прослеживается достаточно четко. Именно применение новых высокореакционноспособных мономеров (например дихлорангидридов кислот, бис-хлорформиатов и др.) вызвало появление и новых способов поликонденсации: межфазная, низкотемпературная поликонденсация в растворе и т. д.

С точки зрения подбора мономеров с оптимальной реакционноспособностью представляют интерес работы по поискам корреляционных уравнений типа Гамметта — Тафта в серии реакций с различной уходящей группой, входящей в состав реакционного центра. Так, было показано [10], что реакция морфолина с бензоилгалогенидами хорошо описывается уравнением

$$\lg \frac{k_n}{k_0} = \gamma \tau \quad (10)$$

Если в качестве стандартного вещества выбрать бензоилфторид с  $\tau = 0$ , то при  $\gamma = 1$  значения  $\tau$  для различных уходящих групп следующие:  $\tau_1 = 5,35$ ;  $\tau_{Br} = 4,79$ ;  $\tau_{Cl} = 3,40$ ;  $\tau_{CH_3COO} = 1,68$ . Следует распространить такой подход на другие реакции поликонденсационного типа.

Регулирование активности мономеров удобно проводить применением катализа. Катализ обратимых поликонденсационных процессов хорошо изучен. Катализ же необратимых реакций поликонденсации исследован меньше, однако уже сейчас получен ряд новых и интересных данных. Так, отмечалось [11], что в присутствии третичных аминов синтез полиарилатов имеет сложный характер: третичный амин выступает в трех функциях, как акцептор выделяющегося  $HCl$ , как нуклеофильный и общеосновной катализатор. Это приводит к ряду неожиданных закономерностей, например, бимодальной зависимости молекулярного веса полиарилатов от температуры.

Для необратимых процессов поликонденсации важны поиски селективных катализаторов, т. е. ускоряющих лишь реакции роста, и не ускоряющих реакции обрыва. В этом отношении интересны результаты рабо-

ты [4], где было найдено, что применение карбоновых кислот в качестве катализатора реакции аминов и дифторангидридов не вызывает ускорения побочных реакций. В той же работе было найдено ускоряющее действие на эту реакцию солей металлов ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), причем было показано, что эти соли ускоряют лишь реакцию дифторангидридов с амином-основанием и не ускоряют реакцию их с амином в виде фторгидрата. Вероятно, избирательный катализ может помочь синтезировать линейные полиамидоамины — промежуточные продукты синтеза полибензимидазолов из тетраминов и дихлорангидридов.

Различные факторы, называемые физическими (радиационное и световое воздействие, ударные волны, ультразвук и пр.), широко применяемые для активации полимеризационных мономеров, в настоящее время практически не используются в практике поликонденсационного синтеза полимеров. Между тем, применение физических средств для активации поликонденсационных мономеров также может дать существенные результаты. Например, весьма вероятна фотохимическая активация поликонденсации с участием диаминов с конденсированными ядрами как реагентов и третичных аминов этого же класса, как акцепторов  $\text{HCl}$ . Представитель последних акридин, имеющий в невозбужденном состоянии  $pK_a = 5,5$ , является в возбужденном состоянии сильным основанием с  $pK_a = 10,6$  [12].

Важным средством регулирования активности реакционных центров мономеров является изменение среды. Так, константа скорости взаимодействия *n*-нитроанилина и бензоилхлорида увеличивается в 1000 раз при переходе от бензола к  $N,N'$ -диметилацетамиду [13]. Особый интерес в качестве среды для ряда поликонденсационных процессов представляет вода и водно-органические смеси.

Поликонденсация в водно-органических средах Работами [14, 15] было показано, что реакции галоидангидридов с аминами резко ускоряются в водосодержащих средах. Так, в работе [15] показано, что реакция *n*-анизидина с *n*-толуолсульфоксилоридом ускоряется в 7600 раз при переходе от тетрагидрофурана к его смеси с водой (75 об. %). Безусловно, при поликонденсации в гетерогенных системах наличие воды способствует успешному протеканию поликонденсации за счет ускорения реакций роста: попытки успешно осуществить межфазную поликонденсацию в гетерогенных неводных системах успеха не принесли. При исследовании другого вида гетерофазной поликонденсации — эмульсионного процесса — было показано, что одной из основных причин получения ароматических полиамидов этим методом с высоким молекулярным весом является ускорение реакции роста за счет высокого содержания воды в органической фазе (от 10 до 40 %).

Установление роли воды при синтезе полиамидов из галоидангидридов в гетерогенных системах позволяет считать возможным получение высокомолекулярных полиамидов из дигалоидангидридов и аминов в гомогенных водно-органических средах. Так, В. И. Логуновой и автором недавно получены интересные данные о поликонденсации диаминов с дифторангидридами в гомогенных водно-органических средах. Было показано, что удельная вязкость полигексаметиленизофтalamida, полученного в среде диоксан — вода (10%), равна 1,2 дL/g, в то время как тот же полимер, полученный в чистом диоксане (влага 0,04%), имел удельную вязкость 0,2 дL/g. Для успешного применения гомогенных водно-органических систем при использовании в синтезе дихлорангидридов необходимо использовать акцепторы  $\text{HCl}$  неподелочного типа, чтобы избежать интенсивного гидролиза.

## Характерные особенности различных типов поликонденсационных процессов

При исследовании поликонденсационных процессов следует четко представлять, какие закономерности присущи частным случаям поликонденсации и какие являются более общими закономерностями. Рассмотрим особенности необратимых процессов поликонденсации в сравнении с хорошо изученными закономерностями обратимой поликонденсации.

**Синтез высокомолекулярных полимеров при неэквимолярном исходном соотношении мономеров.** Отсутствие при необратимых процессах поликонденсации реакций, обратных росту цепи макромолекулы (обменных деструктивных реакций) делают возможным получение высокомолекулярных полимеров при неэквимолярном соотношении исходных мономеров. Это становится реализуемым при медленном дозировании мономера, взятого в избытке. Данные автора и А. И. Лебедева по такому проведению процесса эмульсионной поликонденсации приведены на рис. 2. Из рис. видно, что если при быстром дозировании дихлорангидрида изофтальевой кислоты (избыток к диамину — 11 мол. %) логарифмическая вязкость полимера равна 0,3, то при медленном дозировании дихлорангидрида вязкость возрастает до 0,9—1,1. Аналогичные данные по медленному дозированию мономеров при поликонденсации в гомогенном растворе были приведены ранее [1].

Эти данные показывают, что при необратимых процессах поликонденсации молекулярный вес полимера зависит от скорости введения в реакционную систему мономера, взятого в избытке: при уменьшении скорости дозирования мономера, взятого в избытке, молекулярный вес полимера увеличивается, приближаясь к величине молекулярного веса, получаемого при эквимолярном соотношении мономеров. Уменьшение скорости дозирования будет приводить к увеличению молекулярного веса полимера до тех пор, пока скорость дозирования не сравняется со скоростью реакции роста. При малой скорости дозирования мономера, взятого в избытке (В), весь поступающий мономер В реагирует до момента подачи новой порции. При достижении в системе эквимолярного количества его и, следовательно, получения высокомолекулярного продукта подаваемый далее мономер В будет накапливаться в системе, не снижая молекулярного веса образовавшегося полимера вследствие отсутствия обратных росту реакций.

Зависимость молекулярного веса от скорости дозирования мономера, взятого в избытке, наблюдается для различного рода систем: разные полимеры, разные мономеры, растворители, гомогенные и ряд гетерогенных систем. Это — общая закономерность необратимых процессов поликонденсации. Следует отметить, что зависимость молекулярного веса от скорости дозирования мономера, взятого в избытке, соблюдается при инертности мономеров к реакционной среде. Ясно, что побочные реакции могут исказить эту закономерность. Она может также исказиться в случае быстрого выпадения полимера из раствора. С кинетической точки зрения медленное дозирование мономера, взятого в избытке, имитирует диффузионное торможение процесса.

Установленная зависимость молекулярного веса полимера от скорости дозирования мономера, взятого в избытке, имеет большое значение как для практической реализации поликонденсационных процессов, так и для их кинетического изучения. С технологической точки зрения эта закономерность позволяет избежать высокоточного дозирования мономера. Целесообразно проводить двухстадийное дозирование — быстрое дозирование основного количества мономера В (95%), а затем медленное дозирование остальных 8—10% (так называемая подпитка [16]).

Указанную зависимость можно использовать для определения константы скорости реакций роста в реальных условиях поликонденсации, в том числе на стадии образования высокомолекулярного продукта, что прямы-

ми методами сделать практически невозможно. Если взять, например, два диамина, избыток дихлорангидрида и изучать зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при различной скорости дозирования дихлорангидрида, можно определить относительную реакционноспособность этих диаминов в реальных условиях поликонденсации. Такие данные будут отражать истинную относительную реакционноспособность однотипных мономеров при поликонденсации, в то время как в гетерогенных системах состав сополимеров зависит не только от химической активности

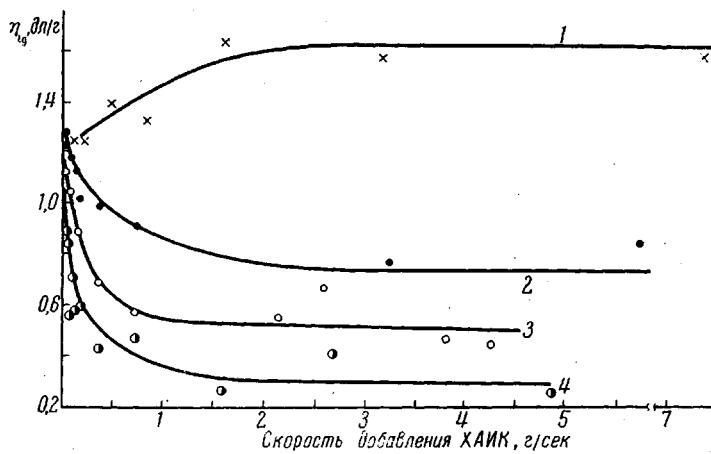
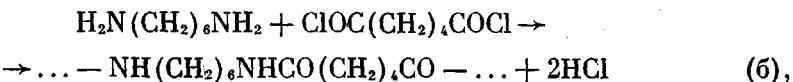
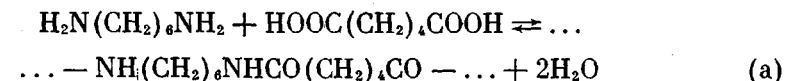


Рис. 2. Зависимость логарифмической вязкости полимера от скорости дозирования дихлорангидрида изофталевой кислоты при поликонденсации его с *m*-фенилендиамином в системе тетрагидрофуран — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

1 — соотношение мономеров эквимолярное; 2 — избыток дихлорангидрида 1,7; 3 — 4,2; 4 — 11 мол. %

мономеров, но и от таких факторов, как поверхностная активность мономеров, коэффициенты распределения между фазами и т. д.

Роль выделяющихся при поликонденсации низкомолекулярных продуктов. Если рассмотреть примеры обратимого и необратимого процессов поликонденсации



то очевидно, что в обоих процессах удаление выделяющегося низкомолекулярного продукта ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ) будет способствовать увеличению молекулярного веса полимера. Именно это обстоятельство наталкивает на неверную мысль о том, что выделение низкомолекулярных продуктов и их влияние на молекулярный вес полимеров является общим признаком поликонденсационных процессов.

Несмотря на внешнее сходство реакций (а) и (б), химизм влияния низкомолекулярных продуктов на молекулярный вес полимеров совершенно различен для обратимых и необратимых процессов поликонденсации. При обратимых процессах поликонденсации выделяющийся низкомолекулярный продукт влияет на молекулярный вес полимера путем реакции с образовавшимся полимером (реакция, обратная реакция роста). При необратимых процессах поликонденсации этого нет. Влияние выделяющегося низкомолекулярного продукта на молекулярный вес полимера осуществляется путем взаимодействия этого продукта с исходными моно-

Таблица 2

**Местонахождение реакционной зоны при протекании процессов поликонденсации в гетерогенных системах**

Область протекания поликонденсации	Лимитирующая стадия	Местонахождение реакционной зоны	Схема (реакционная зона заштрихована)
Внутренняя кинетическая	Химическое взаимодействие мономеров в объеме	Полный объем реакционной фазы	
Внешняя кинетическая	Химическое взаимодействие мономеров на поверхности	Вся поверхность раздела фаз	
Внутренняя диффузионная	Диффузия мономеров через слой продукта	Часть объема реакционной фазы	
Внешняя диффузионная	Диффузия мономера из объема к месту реакции	Часть поверхности раздела фаз	

мерами (типичная реакция обрыва по схеме (7)). Различие в химизме влияния выделяющихся низкомолекулярных продуктов при обратимых и необратимых процессах поликонденсации определяет количественное различие в их влиянии на молекулярный вес полимеров, что было показано в работе [2].

**О поликонденсации в гетерогенных системах.** Гетерофазные способы поликонденсации, в том числе межфазный ее вариант, продолжают в настоящее время применяться для синтеза все новых и новых полимеров. Но, несмотря на большое количество работ по исследованию поликонденсации в гетерогенных системах (особенно по межфазной поликонденсации), наши знания физико-химии этих процессов крайне скучны. Это связано как со сложностью самих процессов, так и с сугубо описательным характером большинства выполненных в этой области работ. Сложность поликонденсационных процессов в гетерогенных системах даже для простейших случаев (отсутствие выпадения полимера при синтезе и др.) иллюстрируется табл. 2, где приведены основные случаи макрокинетических режимов протекания стадии роста полимерной цепи.

В работе [17] было показано, что области макроскопической кинетики различны для разных мономеров, и даже для одной мономерной пары эта область может меняться в зависимости от условий проведения опыта. Из новых данных, иллюстрирующих изменение картины макроскопической кинетики при поликонденсации в гетерогенных системах, интересны полученные В. С. Наумовым в нашей лаборатории данные по совместной поликонденсации *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА), гексаметилендиамина (ГМДА) и дихлорангидрида изофтальевой кислоты в системе тетрагидрофуран — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Было показано (рис. 3), что добавление к *m*-ФДА ( $\text{pK}_{\text{a}_1} = 4,9$ ;  $\text{pK}_{\text{a}_2} = 2,6$ ) более основного диамина — ГМДА ( $\text{pK}_{\text{a}_1} = 11,1$ ;  $\text{pK}_{\text{a}_2} = 10,0$ ) приводит к резкому падению удельной вязкости продукта. Таким образом, действие высокоактивного диамина аналогично влиянию монофункциональных добавок. Это с большой вероятностью свидетельствует о разделении реакционных зон взаимодействия *m*-ФДА и ГМДА в системе.

Таким образом, разработка способов определения областей протекания поликонденсационных процессов в гетерогенных системах и получение количественных диффузионных и кинетических характеристик имеет большое значение.

Следует уточнить роль границы раздела фаз при поликонденсации в гетерогенных системах. Несмотря на то, что основная концепция межфазной поликонденсации основана на применении несмешивающихся жидкостей [5] известен целый ряд примеров успешного применения для синтеза по-

лимеров гетерогенных систем на основе двух взаимосмешивающихся жидкостей. Это — синтез ароматических полиамидов в системах тетрагидрофуран (ТГФ) — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и тетраметиленсульфон — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [1]. Было показано [1], что физико-химические характеристики таких систем, названных нами эмульсионными, резко отличаются от характеристик типично межфазных систем: для них характерно высокое содержание воды в реакционной органической фазе (от 10 до 40%) и малое межфазное натяжение (0,7—15 дин/см). Расчеты, проведенные Ю. В. Шариковым,

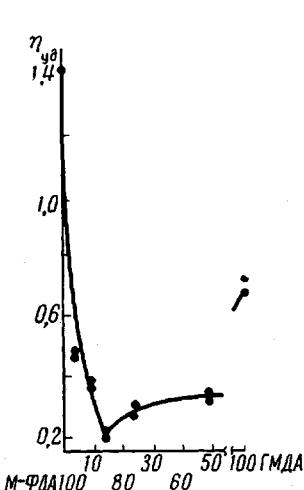


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости полимера от состава исходной смеси диаминов (мол. %) при сополиконденсации гексаметилендиамина, *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты в системе тетрагидрофуран — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (соотношение суммы диаминов и количества дихлорангидрида — 1 : 1)

Рис. 4. Зависимость логарифмической вязкости полимера от концентрации катализатора-осадителя ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) при катализитической поликонденсации в среде диметилакетамида дихлорангидрида изофталевой кислоты с ароматическими аминами:

а — с *m*-фенилендиамином (получающийся полимер способен к кристаллизации);  
б — с 3,3'-диаминодифенилсульфоном (получающийся полимер не способен к кристаллизации). Стрелками отмечено выпадение полимера из реакционной среды при синтезе

М. И. Федотовой и автором на ЭВМ показали, что можно получить высокомолекулярные полимеры в двухфазных системах без предположений о каких-либо свойствах поверхности раздела, необходимо наличие лишь встречных потоков мономеров и высоких скоростей роста.

#### Взаимное влияние условий синтеза и структуры образующегося полимера

Конкуренция реакций роста полимерных цепей и процессов структурообразования полимеров при синтезе (выпадение полимера из реакционной среды, кристаллизация) является характерной чертой многих необратимых процессов поликонденсации. При обратимых процессах поликонденсации, которые являются (особенно вблизи равновесия) медленными процессами и осуществляются при повышенных температурах, как правило, больших, чем температуры переходов полимеров, структурные превращения в образующихся полимерах успевают полностью завершиться к моменту окончания процесса поликонденсации. В этом случае структура получившегося полимера является равновесной для данных условий синтеза.

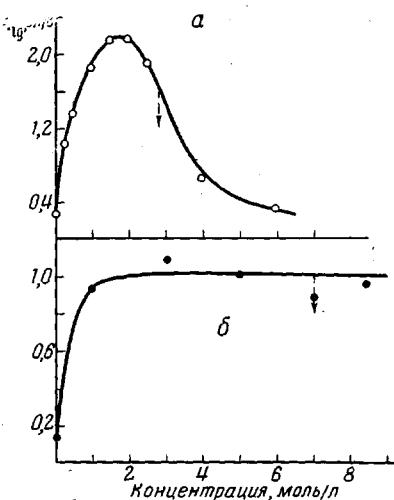


Рис. 4

В случае необратимых процессов поликонденсации, когда скорость роста полимерной цепи может быть и малой и большой, структура образующегося полимера может быть как равновесной, так и неравновесной для условий синтеза из-за конкуренции процессов роста полимерной цепи и процессов структурообразования.

**Роль кристаллизации полимеров при синтезе.** Обозначим через  $v_p$  — скорость роста макромолекул, через  $v_k$  — скорость кристаллизации полимера, тогда при синтезе кристаллизующихся полимеров возможны два крайних случая: 1)  $v_p \gg v_k$ , т. е. рост макромолекул обгоняет процесс кристаллизации, при этом кристаллизация полимера не препятствует образованию макромолекул с большим молекулярным весом; 2)  $v_p \ll v_k$ , т. е. только что образовавшиеся или растущие макромолекулы спонтанно кристаллизуются и из-за пониженной растворимости выпадают из среды; дальнейший рост цепей полимера прекращается.

К настоящему времени накоплено достаточное количество экспериментальных данных о роли кристаллизации полимеров при их синтезе методом поликонденсации. Так, отмечалось [18], что при эмульсионной поликонденсации (содержание воды в реакционной среде — циклогексаноне — 5,8%) кристаллизующиеся полимеры получаются с меньшим молекулярным весом, чем при получении их в гомогенной безводной среде того же растворителя. Это обусловлено ускорением процесса кристаллизации в присутствии воды [19] и, следовательно, более быстрым выпадением в осадок кристаллизующегося полимера из реакционной среды. На рис. 4 приведены данные В. С. Наумова и автора по синтезу в растворе ароматических полиамидов с различной склонностью к кристаллизации [3]. Из рисунка 4 видно, что в случае выпадения из среды некристаллизующегося полимера резкого падения молекулярного веса не наблюдается. Это свидетельствует о том, что осадок аморфного полимера, в отличие от осадка кристаллического, способен к дальнейшему росту. Следовательно, именно выпадение кристаллического полимера в осадок является основным фактором, приводящим к прекращению роста цепей макромолекул.

Выбор условий синтеза высокомолекулярных кристаллизующихся полимеров можно провести следующим образом. Выпадение кристаллизующегося полимера из раствора непосредственно связано с упорядочением макромолекул в растворе: чем более упорядочены макромолекулы в растворе, тем быстрее происходит кристаллизация и, следовательно, выпадение полимера из раствора. Степень упорядочения макромолекул в растворе можно выразить через общее число конформаций  $Q$  независимых друг от друга цепей. Чем меньше  $Q$ , тем больше упорядочены макромолекулы в растворе. По Флори [20] величина  $Q$  связана с молекулярным весом полимера, его жесткостью и концентрацией следующим образом:

$$Q = (w e^{-V})^{N^m} \quad (11)$$

где  $w$  — число возможных конформаций каждого звена (характеризует гибкость цепи полимера);  $N$  — число звеньев цепи макромолекулы (характеризует молекулярный вес полимера);  $m$  — количество независимых друг от друга цепей;  $V$  — объемная доля полимера в растворе (характеризует концентрацию полимера в растворе). Из этого уравнения вытекает, что степень упорядоченности резко возрастает ( $Q$  уменьшается) при увеличении концентрации полимера ( $V \rightarrow 1$ ) и при уменьшении гибкости цепи макромолекулы ( $w \rightarrow e$ ). Следовательно, чем жестче цепь макромолекулы, тем меньшие концентрации будут оптимальными при получении высокомолекулярных продуктов. Это хорошо подтверждается экспериментальными данными [19].

При синтезе ряда легокристаллизующихся полимеров может наблюдаться интересное явление, вытекающее из того, что низкомолекулярные аналоги многих жесткоцепных полимеров, в том числе ароматических полиамидов, способны образовывать жидкые кристаллы [21]. Поэтому мож-

но предположить, что жесткоцепные полимеры с большим межмолекулярным взаимодействием будут иметь очень высокие скорости кристаллизации при низких молекулярных весах, и что скорость их кристаллизации будет уменьшаться с ростом молекулярного веса. Следовательно, полимер с малым молекулярным весом может выпасть в осадок из реакционной среды при синтезе, а полимер с большим молекулярным весом останется в растворе.

**Значение метастабильных растворов при синтезе жесткоцепных полимеров.** Поликонденсация, сопровождаемая выпадением полимера в осадок из реакционной среды, широко используется при синтезе жесткоцепных плохо растворимых полимеров. При таком способе синтеза процесс поликонденсации протекает в основном в метастабильных перенасыщенных растворах, поскольку реакционная способность полимерного осадка [5, 22] даже в аморфном состоянии невелика.

Метастабильные (перенасыщенные растворы) характеризуются двумя основными параметрами: 1) степенью перенасыщения  $c / c_0$ , где  $c$  — концентрация метастабильного раствора,  $c_0$  — концентрация насыщенного раствора; 2) стабильностью, временем жизни  $t_0$ . Отмечалось, что даже для низкомолекулярных труднорасторимых соединений (например для  $\text{BaSO}_4$  [23]) значение  $c / c_0$  может быть более 100. Согласно общей теории перенасыщенных растворов [24] зона метастабильности увеличивается с увеличением молекулярного веса вещества. Поэтому величина  $c / c_0$  для высокополимеров может быть очень значительной. Величина времени жизни метастабильного раствора  $t_0$  связана со склонностью вещества к кристаллизации и условиями последней (число центров кристаллизации и др.). Можно предполагать, что для растворов полимеров вследствие большой величины молекулярного веса и высокой вязкости значение  $t_0$  может быть велико.

Метастабильные растворы полимеров мало изучены. Еще меньше данных по их роли в поликонденсационных процессах. В работах [5, 19] была установлена прямая связь между временем жизни метастабильных растворов (реакционных «сиропов») полимера и величиной молекулярного веса образующегося полимера. Причем в работе [19] было показано, что молекулярный вес образовавшегося полимера определяется временем жизни реакционного раствора независимо от природы реакционной среды (варьировалась природа соли в амидно-солевой системе). Значение  $c / c_0$  при синтезе полимеров и ее зависимость от характеристик поликонденсационных процессов не изучены совсем. Для низкомолекулярных соединений величина  $c / c_0$  для какого-либо соединения при синтезе тем больше, чем больше скорость его образования. Для реакции, аналогичной не обратному полиамидированию с участием дихлорангидрида — реакции анилина с бензилхлоридом, — величина  $c / c_0$ , определенная методом люминесценции [25] оказалась равной 1,7. Повышение величины  $c / c_0$  при увеличении скорости реакции роста следует ожидать и при синтезе полимеров. Таким образом, метастабильные растворы полимеров имеют большое значение для синтетической химии высокомолекулярных соединений.

## Выводы

Рассмотрен ряд важных вопросов физико-химии поликонденсационных процессов в основном на примерах необратимых процессов с участием дихлорангидридов карбоновых кислот: общая кинетическая схема поликонденсационных процессов, активность реакционных центров и закономерности поликонденсаций, характеристические особенности различных типов процессов, взаимное влияние условий синтеза и структуры образующегося полимера.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
18 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968.
4. В. С. Наумов, Диссертация, 1970.
5. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1970.
6. К. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
7. В. В. Коршак, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2844.
8. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, Ж. органич. химии, 3, 718, 1967.
9. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова, Высокомолек. соед., Б13, № 6, 1971.
10. Л. М. Литвиненко, А. Р. Попов, Реакц. способы, органич. соед., 2, 44, 1965.
11. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
12. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, изд-во «Мир», 1966.
13. Л. В. Курицын, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 13, 49, 1970.
14. Л. Б. Соколов, Л. М. Литвиненко, В. И. Логунова, С. С. Медведь, В. А. Савелова, Н. М. Ченцова, Высокомолек. соед., Б13, 359, 1971.
15. В. А. Савелова, Л. М. Литвиненко, Н. М. Ченцова, Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, А. Р. Попов, В. И. Токарев, Реакц. способы, органич. соед., 7, 847, 1971.
16. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. И. Лебедев, Авт. свид. 184441, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
17. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, Г. Н. Шилякова, Высокомолек. соед., А11, 616, 1969.
18. Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Н. В. Новожилова, Т. В. Кудим, В. Д. Герасимов, Д. Ф. Соколова, Г. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., А11, 1121, 1969.
19. Л. Б. Соколов, Диссертация, 1969.
20. R. Flory, Proc. Roy. Soc. A234, 60, 1956.
21. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, изд-во «Наука», 1966.
22. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.
23. A. E. Nielson, Kinetics of Preseptation, N. Y., 1964.
24. Е. В. Хамский, Кристаллизация из растворов, изд-во «Наука», 1967.
25. Г. И. Сафонов, В. Я. Шляпинтох, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 157, 1451, 1964.

---

## SEVERAL PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY OF POLYCONDENSATION PROCESSES

*L. B. Sokolov*

### Summary

Several problems of physical chemistry of polycondensation mostly on examples of non-equilibrium processes with the participation of carboxylic dichloranhydrides are discussed. A general kinetic scheme for polycondensation, the activity of propagating centers and polycondensation regularities, characteristic peculiarities of various types of processes and the mutual influence of synthesis conditions and the structure of the formed polymer were studied.

---