

УДК 541.64 : 542.953 : 54-124

**РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ***Л. Б. Соколов*

Реакционноспособность бифункциональных соединений (мономеров) играет особо важную роль в необратимых (неравновесных) процессах поликонденсации. Ранее было показано [1], что молекулярный вес полимеров в таких процессах определяется лишь кинетическими факторами, т. е. скоростями реакций, составляющих процесс поликонденсации. Для обратимых равновесных процессов поликонденсации кинетические факторы, хотя и определяют течение процесса во времени, но максимально достижимый молекулярный вес в таких процессах определяется величиной константы поликонденсационного равновесия, т. е. термодинамическими факторами.

Ниже рассмотрены некоторые вопросы необратимых процессов поликонденсации в связи с реакционноспособностью мономеров, а также пути регулирования и количественного определения последней.

Закономерности поликонденсации мономеров различной активности. Большие различия в закономерностях поликонденсации мономеров различной активности наиболее ярко выявляются при сравнении поликонденсации малоактивных мономеров в расплаве и высокоактивных мономеров в гетерогенных системах.

Влияние реакционноспособности мономеров на закономерности поликонденсации в одних и тех же системах хорошо иллюстрирует рис. 1, из которого видно, что при переходе от высокоактивных мономеров (дихлорангидридов) к менее реакционноспособным (дифторангидридам) кривая зависимости логарифмической вязкости полимера от соотношения мономеров изменяется и приближается к зависимости, характерной для поликонденсации в расплаве. Конечно, следует различать поликонденсацию в гетерогенных и гомогенных системах, поскольку наличие двух фаз (границы раздела) может наложить определенный отпечаток на характер процесса наряду с влиянием реакционноспособности мономеров. Однако именно высокая реакционноспособность исходных мономеров при межфазной поликонденсации (константа скорости до $10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) переводит реакцию роста цепи макромолекулы из кинетической в диффузионную область, что приводит к резкому изменению закономерностей процесса. Понижение скорости взаимодействия мономеров до $10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ даже в гетерогенных системах приводит к иным, чем при межфазном способе, закономерностям: к эмульсионной поликонденсации, закономерности которой становятся похожими на закономерности «обычных» процессов в растворе и расплаве. Поэтому не случайно для осуществления межфазной поликонденсации не применяют обратимые реакции.

Велико значение реакционноспособности мономеров и при поликонденсации в гомогенных системах (например, в растворе). Казалось бы, что для получения высокомолекулярных полимеров в растворе наибольший интерес представляют мономеры с высокой активностью. Однако в ряде случа-

ев скорость реакции роста может быть чрезмерной для получения высокомолекулярного продукта даже в растворе. В самом деле, если до момента полного усреднения концентрации реагентов по объему процесс поликонденсации завершится, то при необратимых процессах это приведет к образованию низкомолекулярного продукта.

При поликонденсации наиболее широко применяемых в настоящее время мономеров ароматического ряда, у которых функциональные группы разделены фениленовыми звеньями, большое значение имеет степень взаимозависимости функциональных групп. Взаимозависимость функциональ-

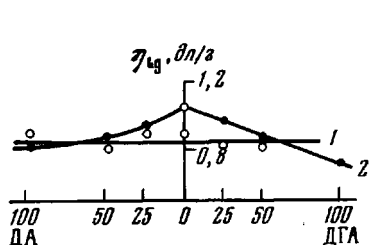


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифмической вязкости полимера (0,5 г/дл в H_2SO_4 при 25°) от исходного соотношения диамин (ДА) : дихлорангидрид (ДГА) при поликонденсации гексаметилендиамина с дихлорангидридом терефталевой кислоты (1) и с дифторангидридом терефталевой кислоты (2) в системе метилхлорид — вода

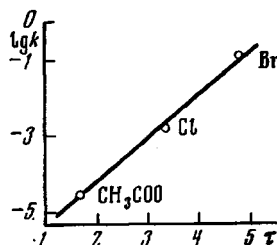


Рис. 2

Рис. 2. Корреляция между логарифмом константы скорости ацетилирования *n*-нитроанилина различными ацетилпроизводными и величинами τ [4]

ных групп таких мономеров состоит в том, что активность второй (вторичной) группы изменяется, после того как первая прореагирует. Разница в реакционной способности первичных и вторичных групп (отношение констант скоростей k_1/k_2) может быть значительной и может зависеть от многих факторов, в частности от природы реагирующего с этим мономером соединения. В табл. 1 приведены данные Курицына и автора по реакционной способности первичных и вторичных хлорангидридных групп в дихлорангидриде терефталевой кислоты, подтверждающие сказанное выше.

Таблица 1
Константы скорости и отношение k_1/k_2 при взаимодействии дихлорангидрида терефталевой кислоты с различными аминами (Бензол, 25°)

Ацилируемый амин	pK_a	$k_1 \cdot 10^2, \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^2, \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	k_1/k_2
<i>m</i> -Хлоранилин	3,34	4,51	1,6	2,7
<i>n</i> -Хлоранилин	3,98	18,6	5,0	3,7
Анилин	4,58	80,9	19	4,2
<i>m</i> -Толуидин	4,69	138	30	4,6
<i>n</i> -Толуидин	5,12	220	45	4,9

Ясно, что величина k_1/k_2 , которую можно назвать степенью взаимозависимости функциональных групп, будет определять закономерности поликонденсации. Так, если k_1/k_2 велико, то это равносильно введению в систему малореакционного «почти монофункционального» соединения. В работе [2] был подробно исследован характер основных закономерностей поликонденсации (зависимость молекулярного веса полимера от глубины процесса и от исходного соотношения мономеров) в зависимости от величины k_1/k_2 при поликонденсации мономеров с взаимозависимыми функциональ-

ными группами. Было показано, что наибольший интерес представляет поиск 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 получение полимера с большим молекулярным весом при малой глубине процесса ($\ll 100\%$) и при неэквивальном соотношении мономеров. Создание мономерных пар с $k_1/k_2 < 1$ возможно путем синтеза специальных мономеров, а также подбором селективных катализаторов. В ряде случаев увеличение активности мономеров в реакции роста приводит к ускорению также и нежелательных (побочных) реакций. Следовательно, в реальных условиях необходима не высокая активность мономеров, а ее оптимальное значение.

Поэтому важное значение имеет разработка способов заданного изменения (регулирования) реакционной способности функциональных групп мономеров.

Способы регулирования реакционной способности функциональных групп мономеров. Для каждого способа поликонденсации, каждого конкретного набора условий поликонденсации требуется применение мономеров с определенной (оптимальной) активностью функциональных групп.

Традиционным способом регулирования активности мономеров для поликонденсации является изменение природы функциональных групп. Удачным примером в этом отношении может служить применение вместо дихлорангидридов дифторангидридов кислот при синтезе полиамидов в растворителях, активных к хлорангидридам [3].

Весьма важной является количественная оценка изменения реакционной способности функциональных групп в реакционных сериях. С этой точки зрения большой интерес представляют работы по поискам корреляционных уравнений типа Гамметта — Тафта в серии реакций с различной уходящей группой, входящей в состав реакционного центра. Так, было показано [4], что реакция морфолина с бензоилгалогенидами хорошо описывается уравнением

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \gamma\tau,$$

где k_i — константа скорости ацилирования с участием любой уходящей группы; k_0 — константа скорости ацилирования для стандартной уходящей группы; τ — количественная мера влияния природы уходящей группы на

Таблица 2
Зависимость констант скорости взаимодействия дифторангидрида изофталевой кислоты с анилином (k_a) и водой (k_B) от содержания воды в смесях тетрагидрофуран — вода при 25°

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

реакционной способности бензоилгалогенида; γ — мера чувствительности данной реакционной серии к природе уходящей группы.

Если в качестве стандартного вещества выбрать бензоилфторид ($\tau = 0$), то при $\gamma = 1$ значения τ для различных уходящих групп следующие: $\tau_{\text{Cl}} = 5,35$; $\tau_{\text{Br}} = 4,79$; $\tau_{\text{I}} = 3,40$; $\tau_{\text{CH}_2\text{COO}} = 1,68$. Приведенному выше уравнению подчиняются и другие реакционные серии, например реакции ацилирования *n*-нитроанилина (рис. 2).

Изложенный количественный подход следует распространить на мономеры, применяемые для поликонденсации.

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, отмечено [5], что в присутствии третичных аминов синтез полиарилатов имеет сложный характер: третичный амин выступает в трех функциях: как акцептор выделяющегося HCl , как нуклеофильный и общесосновный 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 работы [3], где было найдено, что применение карбоновых кислот в качестве катализатора реакции аминов и дифторангидридов не вызывает ускорения побочных реакций. В работе [6] было найдено ускоряющее действие на эту реакцию солей металлов (LiCl , LiBr , LiNO_3 , 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.

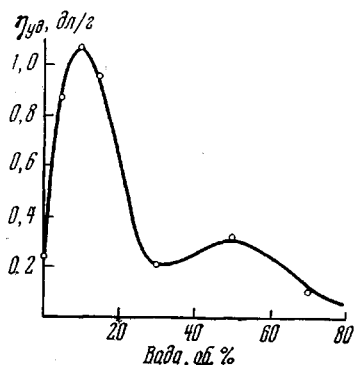


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости полимера ($0,5 \text{ г/дл}$ в H_2SO_4 при 25°) от содержания воды в гомогенной системе диоксан — вода при поликонденсации гексаметилендиамина с дифторангидридом изофталевой кислоты

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

Представленные в табл. 2 данные, полученные автором совместно с Логуновой, по скоростям ацилирования анилина в средах, содержащих воду, показывают, что реакции ацилирования аминов галогенангидридами значительно ускоряются в присутствии воды.

Ускоряющее действие воды при синтезе модельных амидов позволяет считать возможным получение и высокомолекулярных полиамидов из дигалогенангидридов и аминов в гомогенных водно-органических средах. Данные Логуновой и автора, показывающие реализацию этой возможности при синтезе жирноароматических полиамидов, представлены на рис. 3. Видно, что наиболее высокомолекулярный полигексаметиленизофталамид получен в системе, содержащей $\sim 10\%$ воды. Показано также, что при поликонденсации в гомогенных водно-органических системах важное значение кроме ускоряющего действия воды имеет ее влияние на растворяющую способность водно-органических сред по отношению к образующемуся полимеру. Так, падение удельной вязкости полимера после максимума (рис. 3) обусловлено ухудшением растворяющей способности среды и связанным с этим выпадением полимера из раствора при синтезе. Именно плохая растворимость полимеров и галогенангидридов в воде затрудняет осуществление синтеза полиамидов в «чисто» водной среде, хотя полученные ранее данные [7] по поликонденсации оксалилхлорида с диаминами в системах жидкость — газ показывают реальную возможность такого процесса.

Для активации поликонденсационных мономеров могут получить большее, чем сейчас, распространение такие физические факторы, как радиа-

сионное и световое воздействие, ультразвук, ударные волны и т. д., успешно применяемые для активации полимеризационных мономеров.

Об определении реакционной способности мономеров и олигомеров в реальных системах. В настоящее время практически не существует надежных способов количественного определения реакционной способности функциональных групп мономеров и растущих полимерных цепей в практически применяемых системах, т. е. в условиях синтеза полимеров.

Для оценки активности поликонденсационных мономеров применяют обычно или монофункциональные модели, или пользуются упрощенным вариантом корреляционного анализа. Так, для оценки активности первой и второй группы диаминов в реакциях с диангидридами и диалогенангидридами в органических средах используют значения pK_a в воде. В настоя-

Таблица 3

Зависимость вязкости поли-*m*-фенилизофталамида от скорости изофталойлхлорида в растворе *m*-фенилдиаминов в хлороформе

Время дозирования, мин.	η^* при исходном соотношении мономеров			Время дозирования, мин.	η^* при исходном соотношении мономеров		
	1 : 1	1 : 1,2	1 : 1,5		1 : 1	1 : 1,2	1 : 1,5
2	—	0,22	—	90	—	0,95	—
15	0,96	0,70	—	180	—	—	0,94
30	—	0,88	—				

* Логарифмическая вязкость раствора полимера (0,5 г/дл) в H_2SO_4 (25°).

щее время методом молекулярных орбиталей проведены расчеты величин, коррелирующих с активностью мономеров, например ангидридов [8].

Однако как опыты на модельных соединениях, так и различные расчеты являются лишь грубым приближением к реальным системам, поскольку не учитывают ни взаимного влияния мономеров на реакционную способность друг друга, ни влияния на нее продукта (полимера) и других многочисленных факторов. Поэтому разработка методов оценки реакционной способности мономеров и олигомеров в реальных поликонденсационных системах имеет большое значение.

Ряд способов такой оценки можно создать на основе данных по синтезу высокомолекулярных полимеров при неэквивальном исходном соотношении мономеров (для необратимых процессов поликонденсации). Отсутствие при необратимых процессах поликонденсации обменных деструктивных реакций делает возможным получение высокомолекулярных полимеров при неэквивальном соотношении исходных мономеров. Это становится реализуемым при медленном дозировании мономера, взятого в избытке. Данные, подтверждающие это, приведены в табл. 3.

Видно, что если при быстром дозировании дихлорангидрида изофталевой кислоты (избыток к диаминому 20 мол. %) вязкость полимера равна 0,22, то при медленном дозировании дихлорангидрида — возрастает до 0,95. Аналогичные данные по зависимости молекулярного веса полимеров от времени дозирования мономера, взятого в избытке, при эмульсионной поликонденсации приведены в работе [9].

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 эквивальном 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 эквимольного количества его и, следовательно, получения высокомолекулярного продукта, подаваемый далее мономер В будет накапливаться в системе, не понижая молекулярного веса образовавшегося полимера вследствие отсутствия деструктивных реакций.

Зависимость молекулярного веса от скорости дозирования мономера, взятого в избытке, наблюдается для различного рода систем: разные мономеры, растворители, гомогенные и ряд гетерогенных систем. Это общая закономерность необратимых процессов поликонденсации.

Количественные характеристики зависимости молекулярного веса от скорости или времени дозирования мономера, взятого в избытке, будут зависеть и от константы скорости реакции образования полимера.

Следовательно, имея, например, серию зависимостей молекулярного веса (вязкости) полимера от времени дозирования одного из мономеров, полученную при различных избытках, можно рассчитать значения константы скорости образования полимера в реальных условиях.

Рассматриваемый прием (медленное дозирование мономера, взятого в избытке) можно применить для оценки относительной активности однотипных мономеров в реальных условиях совместной поликонденсации.

Если взять, например, диамин и медленно дозировать к нему избыток смеси двух дихлорангидридов, то состав получившегося высокомолекулярного сополимера будет зависеть как от скорости дозирования смеси дихлорангидридов, так и от их относительной реакционной способности: сополимер будет обогащен более активным мономером. Такие данные будут отражать относительную реакционную способность однотипных мономеров в условиях поликонденсации.

Расчеты констант скоростей поликонденсации и относительной активности мономеров в реальных системах на основе данных, полученных по предлагаемому способу (медленное дозирование избытка одного из мономеров), наиболее успешно могут быть проведены на ЭВМ.

Выводы

Рассмотрены вопросы взаимосвязи реакционной способности мономеров и закономерностей поликонденсации. Проанализированы способы регулирования активности функциональных групп мономеров. Предложен метод количественного определения реакционной способности мономеров и олигомеров в реальных условиях поликонденсации.

Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
2 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.
2. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова, Высокомолек. соед., Б13, 459, 1971.
3. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новожилова, Высокомолек. соед., А11, 2141, 1969.
4. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Реакц. способн. органич. соед., 2, 44, 1965.
5. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
6. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Кинетика и катализ, 12, 762, 1971.
7. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 6, 211, 1964.
8. В. В. Коршак, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2844.
9. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А13, 1425, 1971.

REACTIVITY OF MONOMERS AND POLYCONDENSATION REGULARITIES

L. B. Sokolov

Summary

The relationship between the polycondensation regularities and the reactivity of initial monomers has been analyzed. The main methods of controlling the activity of the functional groups of monomers have been considered. A method is suggested for quantitative determination of the reactivity of monomers and oligomers under actual conditions of polycondensation.