

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1976

УДК 541.64:547(415.1+558)

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИФТОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИАМИНАМИ В ГОМОГЕННЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В. И. Логунова, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов

Изучены закономерности поликонденсации дифторангидридов ароматических карбоновых кислот с алифатическими и жирноароматическими диаминами различного состава в гомогенных смесях воды с органическими растворителями аprotонного и протонного типов. Установлено повышение молекулярной массы полиамидов при добавлении воды к указанным растворителям. Показана связь особенностей процесса поликонденсации со свойствами водно-органических смесей.

Воду широко используют при поликонденсации дигалоидангидридов карбоновых кислот с диаминами как компонент гетерогенных реакционных систем. Однако роль воды в процессах полиамидирования до настоящего времени полностью не выяснена. Ряд данных по синтезу полиамидов в эмульсиях [1] и на границе раздела жидкость — газ [2] свидетельствует о том, что кроме общепринятой роли нежелательного агента, гидролизующего дигалоидангидрид, вода может способствовать получению высокомолекулярных полимеров.

Поскольку в гетерогенных системах выявление роли воды затруднительно из-за влияния на процесс большого числа факторов, обусловленных наличием границы раздела, нами было предпринято исследование полиамидирования в гомогенных водно-органических средах на примере процесса с участием дифторангидридов ароматических карбоновых кислот. Дифторангидриды были успешно использованы ранее [3] для получения высокомолекулярных полиамидов и являются удобными реагентами в связи с возможностью значительного изменения их реакционной способности в зависимости от условий среды и катализатора [4].

В качестве органического компонента реакционных систем были использованы смешивающиеся с водой органические растворители аprotонного (ТГФ, диоксан, ацетон) и протонного (алифатические спирты) типов. Данные по закономерностям поликонденсации дигалоидангидридов с диаминами в таких системах в литературе отсутствуют.

Исходные вещества. Подготовку гексаметилендиамина (ГМДА), дифторангидрида изофталевой кислоты (ФАИК), ТГФ, ацетона и диоксана проводили, как описано в [5]. Метиловый спирт марки х.ч. применяли без дополнительной очистки, этиловый спирт сушили над BaO, изопропиловый (х.ч.) и *n*-бутиловый (ч.д.а.) спирты сушили цеолитами типа NaA. Влажность спиртов при проведении кинетических опытов была 0,03%. *m*- и *n*-Ксилилендиамины были получены из НИИНЕФТЕХим; содержание основного вещества — 99,9%.

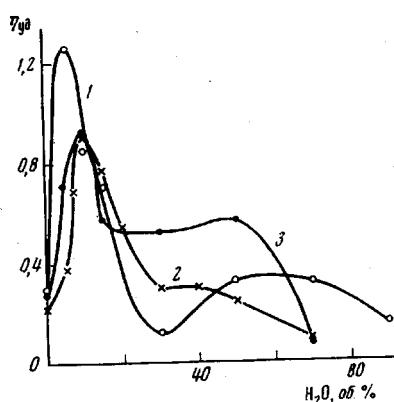
Кинетические опыты и расчет констант скоростей ацилирования и гидролиза проводили, как описано в работах [6, 7]. Температура синтеза 25°.

Синтез полимеров проводили, как описано в [5]. При изучении зависимости удельной вязкости полимеров от содержания воды (об.%) концентрация ФАИК была равна 0,1 моль/л. Синтез полимеров проводили при 20°. Удельную вязкость полимеров определяли в 98%-ной H₂SO₄ (концентрация полимера 0,5 г/100 мл) при 25°.

Влияние состава реакционной среды на молекулярную массу полиамидов. Результаты синтезов полизофтalamидов из трех диаминов в смесях вода — ТГФ, представленные на рис. 1, показывают, что при введении в ТГФ определенного количества воды удельная вязкость полимеров увеличивается. Из рис. 1 видно, что зависимость удельной вязкости от содержания воды в реакционной системе имеет два максимума: первый при содержании 5—10% воды и второй — в области 40—70% воды. Такой характер зависимости сохраняется и при получении полигексаметиленофталамида (ПГМИА) в смесях воды с диоксаном и ацетоном (рис. 2). Влияние

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полимера от содержания воды в смесях вода — ТГФ при синтезе полизофтalamидов на основе различных диаминов:

1 — ГМДА (диамин : ФАИК = 1 : 1), 2 и 3 — *m*- и *n*-ксилилендиамины (диамин : ФАИК = 1,5 : 1,0)



природы органического компонента бинарной смеси растворителей и строения диамина проявляется только в абсолютной величине удельной вязкости получаемых полимеров.

Влияние состава реакционной среды на молекулярную массу полиамидов для систем вода — спирт иное, чем в системах вода — аprotонный растворитель. Из рис. 3 видно, что удельная вязкость ПГМИА с увеличением содержания воды в изопропаноле возрастает и становится максимальной в системах, содержащих большое количество воды (50—70%). При дальнейшем увеличении концентрации воды вязкость полимера падает.

Синтез ПГМИА в водно-спиртовых смесях различного состава

Спирт	ε спирта [8]	A *	η _{уд} при содержании воды, об. %			
			A	7,5	20	50
			(q ** = 1)	(q = 1,1)	(q = 1,5)	(q = 1,75)
Метиловый	33,7	0,08	0,03	0,03	0,1	0,17
Этиловый	25,2	0,80	0,01	0,09	0,04	0,21
Изопропиловый	18,3	0,03	0,48	0,17	0,32	0,62
<i>n</i> -Бутиловый	17,7	0,06	0,09	0,11	0,34	0,29 ***

* A — содержание воды в исходном спирте, %. ** q — соотношение ГМДА и ФАИК. *** Исходная система гетерогенна.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что аналогичный характер влияния воды на молекулярную массу ПГМИА наблюдается и при применении других спиртов: удельная вязкость полимера увеличивается при добавлении воды к метиловому, этиловому и бутиловому спиртам и становится максимальной в смесях, содержащих 50% воды. Интересно отметить, что установленный эффект наиболее значителен в смесях воды с менее полярными спиртами.

Общими для смесей воды с растворителями аprotонного и протонного типов являются два момента. Во-первых, это повышение молекулярной массы в присутствии воды по сравнению с безводными растворителями, во-

вторых, наличие экстремальной зависимости в области составов, богатых водой.

В отличие от аprotонных растворителей при применении спиртов не было обнаружено увеличения молекулярной массы полиамидов в области низкого содержания воды (5—10%).

Влияние соотношения мономеров на молекулярную массу полиамидов в средах различного состава. Характерной особенностью поликонденсации

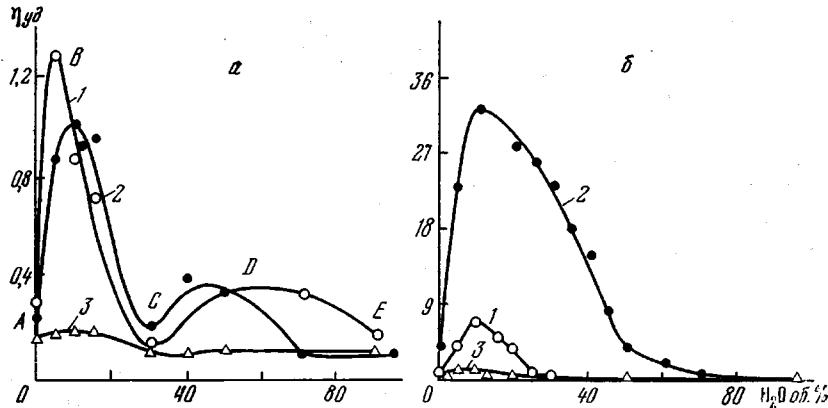


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости ПГМИА при синтезе в водно-органических смесях (а) и растворимости N,N'-дифенилгексаметилендиамина в этих смесях (б) от содержания воды

Органическая компонента смесей: 1 — ТГФ, 2 — диоксан, 3 — ацетон; а — А, В, С, Д, Е — см. в тексте; б — температура, при которой определяли растворимость, 60 (1), 90 (2) и 25° (3)

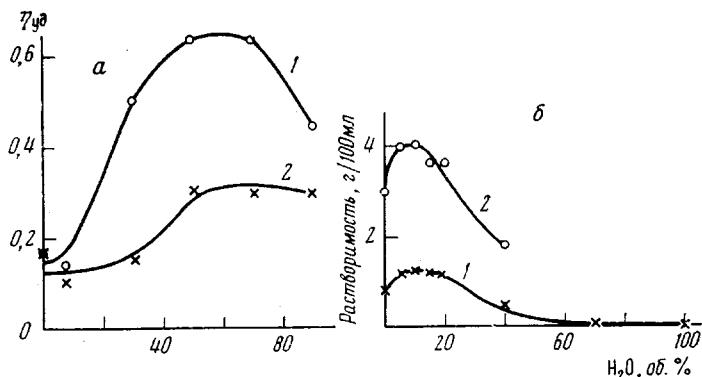


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости ПГМИА при синтезе в смесях воды с изопропанолом (а) и растворимости N,N'-дифенилгексаметилендиамина в этих смесях (б) от содержания воды:

а: 1 — соотношение диамин : ФАИК — оптимальное для каждого состава (см. рис. 4); 2 — равномольное; б — температура, при которой определяли растворимость, 50 (1) и 75° (2)

дифторангидридов с диаминами в рассматриваемых смесях оказалось существование своего оптимального соотношения мономеров для каждого состава смесей, обеспечивающего образование полимера с максимальной вязкостью. Положение максимума удельной вязкости с увеличением содержания воды в смеси смещается в сторону большего избытка диамина. Из рис. 4 видно, что при получении ПГМИА в смесях изопропанола с различным содержанием воды (от 7,5 до 90%) оптимальное соотношение ГМДА и ФАИК смещается от 1,1 до 1,9. Оптимальное соотношение *n*-ксилилен-

диамина и ФАИК при увеличении концентрации воды в ТГФ от 10 до 50% изменяется от 1,5 до 1,75.

Следует отметить, что, если синтез осуществлять при оптимальном для каждого состава соотношении мономеров, полиамиды с наибольшей молекулярной массой получаются в случае ТГФ при содержании воды 10%, а в случае изопропанола 50–70%.

Явление изменения оптимального соотношения мономеров в зависимости от содержания воды в реакционной среде можно, по-видимому, объяс-

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости ПГМИА от соотношения ГМДА и ФАИК при синтезе в смесях «вода – изопропанол» различного состава

Содержание воды, об. %: 1 – 7,5, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70, 5 – 90

Рис. 5. Зависимость удельной вязкости ПГМИА от концентрации мономеров (а) и температуры (б) при синтезе в смесях «вода – изопропанол» различного состава

Соотношение диамин:ФАИК – оптимальное для каждого состава (см. рис. 4); содержание воды, об. %: 1 – 0,03; 2 – 7,5; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 90. а – 20°; б – [ФАИК] = 0,05 моль/л

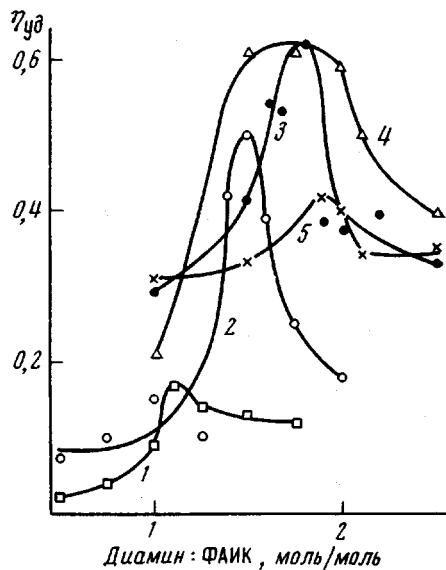


Рис. 4

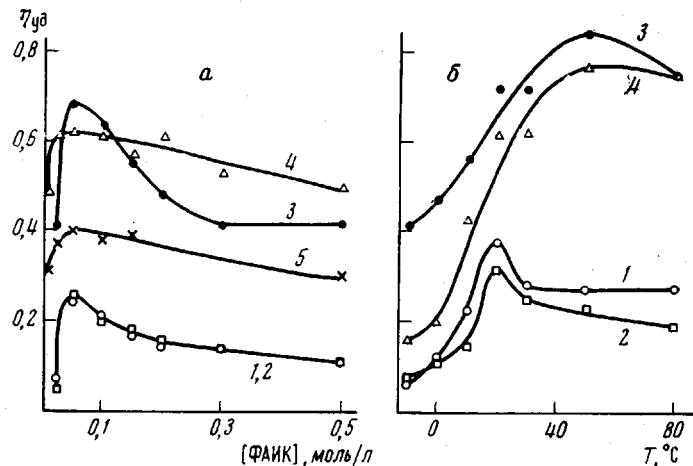


Рис. 5

нить неодинаковой растворимостью образующихся в процессе синтеза фтористоводородных солей диаминов в смесях различного состава. Так, было отмечено, что при увеличении содержания воды в ТГФ и диоксане от 5 до 90% возрастает количество осадка фтористоводородного ГМДА, образовавшегося при добавлении HF к раствору ГМДА в указанных смесях. Выпавший в осадок фтористоводородный амин, по-видимому, не вступает в реакцию поликонденсации, а его количество обуславливает тот или иной

избыток диамина при получении полиамидов в различных по составу водно-органических смесях в отсутствие акцептора фтористого водорода.

От правильно выбранного соотношения мономеров будет зависеть абсолютная величина молекулярной массы полиамидов. Но, как показали опыты (рис. 3), характер зависимости молекулярной массы от состава реакционной среды при некоторых значениях соотношения мономеров мало зависит от последнего.

Влияние других факторов на молекулярную массу полиамидов. Было изучено влияние на молекулярную массу полиамидов концентрации исход-

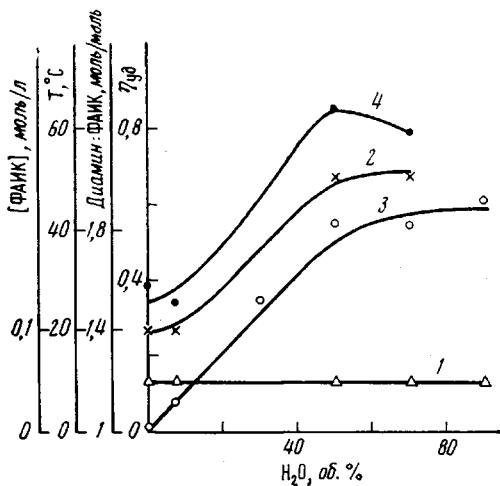


Рис. 6

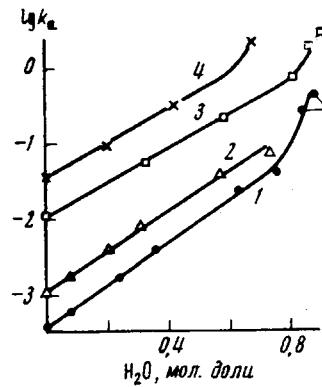


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость оптимальных значений концентрации ФАИК (1), температуры синтеза (2), соотношения ГМДА и ФАИК (3) и удельной вязкости ПГМИА при этих условиях (4) от содержания воды в изопропаноле

Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости ацилирования анилина ФАИК (л/моль·сек) от содержания воды в органических растворителях:

1, 5 — диоксан, 2 — ТГФ, 3 — изопропанол, 4 — метанол; концентрации реагентов: 1, 2 — ФАИК — 0,05, анилина — 0,2 моль/л; 3, 4 — ФАИК — 0,2, анилина — 0,04 моль/л; 5 — ФАИК — 0,01, анилина — 0,04 моль/л

ных мономеров и температуры проведения синтеза. Основные исследования проводили в смесях воды с изопропанолом. Из рис. 5, б, где приведена зависимость удельной вязкости ПГМИА от концентрации мономеров, видно, что оптимальной для смесей с различным содержанием воды является приблизительно одна и та же концентрация мономеров, представляющая собой сравнительно небольшую величину — 0,05 моль/л.

Зависимость удельной вязкости ПГМИА от температуры синтеза в смесях вода — изопропанол представлена на рис. 5, б. Можно отметить наличие экстремального характера зависимости для всех изученных составов; повышение оптимальной температуры синтеза при увеличении содержания воды в реакционной смеси; сохранение во всем исследованном интервале температур (от —10 до +80°) одинакового характера зависимости удельной вязкости ПГМИА от содержания воды и положения максимума при этом.

Смещение максимума удельной вязкости получаемого полиамида в сторону более высоких температур при переходе к смесям, более богатым водой, может быть связано с уменьшением вклада побочной реакции алкоголиза при понижении концентрации спирта как реагента в этих системах.

На рис. 6 приведены обобщенные данные, показывающие изменение

оптимальных условий синтеза ПГМИА в зависимости от содержания воды в изопропаноле.

В настоящее время принято [9], что при необратимых процессах поликонденсации, к которым относится и рассматриваемый синтез полиамидов в водно-органических смесях, величина молекулярной массы полимера определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами, т. е. конкуренцией реакции роста и параллельно протекающих химических и физических процессов дезактивации функциональных групп мономеров и растворящих полимерных цепей.

В изучаемом нами случае реакция

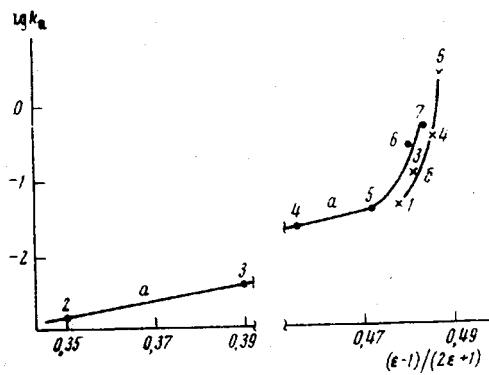


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости ацилирования анилина ФАИК от величины $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ [10] в смесях воды с диоксаном (а) и метанолом (б)

Содержание воды, об. %: 1 — 0,03, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60, 7 — 65

Рис. 9. Кинетические кривые реакции гидролиза ФАИК в смесях вода — ТГФ различного состава. $[ФАИК]=0,05$ моль/л

Содержание воды, об. %: 1 — 6, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 40, 5 — 50, нижняя кривая — 2

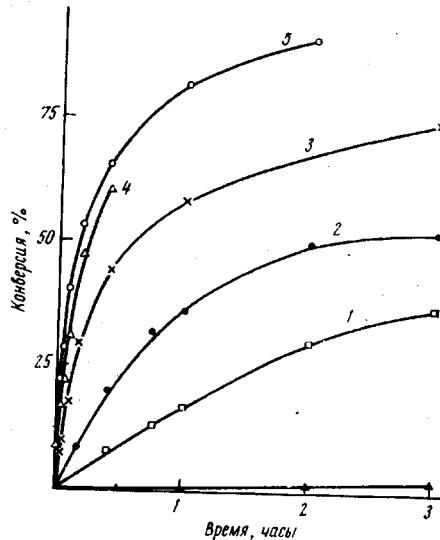


Рис. 9

роста цепи макромолекулы представляет собой реакцию ацилирования аминогрупп фторангидридными группами, а основными процессами дезактивации функциональных групп являются реакции гидролиза и алкоголиза FCO-групп, а также самопроизвольное выделение (выпадение) полимера из реакционной среды.

Для анализа полученных результатов необходимо сопоставление их с количественными данными по скоростям реакций, составляющих рассматриваемый процесс.

Скорость ацилирования аминов в водно-органических средах различного состава. Изучение кинетики ацилирования анилина ФАИК (рис. 7 и [6]) в смесях воды с растворителями как аprotонного, так и протонного типов показало, что с увеличением содержания воды в реакционной среде скорость реакции значительно возрастает. Например, при проведении реакции в смесях метилового и изопропилового спиртов, ТГФ и диоксана с 40% воды константа скорости увеличивается по сравнению с безводными растворителями в 25, 33, 65 и 90 раз соответственно.

Данные, приведенные на рис. 7, свидетельствуют об изменении характера зависимости скорости ацилирования от концентрации воды при больших ее количествах: при наличии в реакционной среде ~50% (0,7—0,8 мол. долей) воды скорость реакции резко увеличивается. Так, например, при проведении реакции в смеси диоксана с 60% воды константа скорости увеличивается на три порядка по сравнению с безводным растворителем.

Благодаря ускорению реакции ацилирования (реакции роста макромолекул) влияние процессов дезактивации функциональных групп (обрыв цепей) будет сказываться на величине молекулярной массы в меньшей степени. В результате этого и становится возможным получение высокомолекулярных полiamидов в системах, содержащих большое количество воды.

Следует отметить хорошую корреляцию характера изменения молекулярной массы полiamидов и скорости ацилирования при увеличении кон-

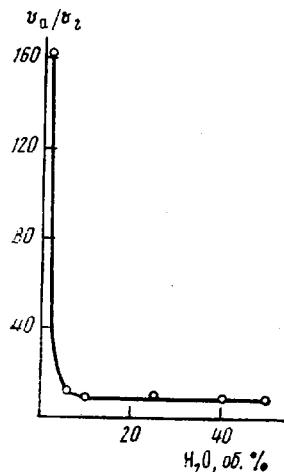


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость отношения начальных скоростей ацилирования анилина ФАИК (v_a , моль/л·сек) и гидролиза ФАИК (v_r , моль/л·сек) от содержания воды в ТГФ. Концентрация, моль/л: анилина – 0,2; ФАИК – 0,05

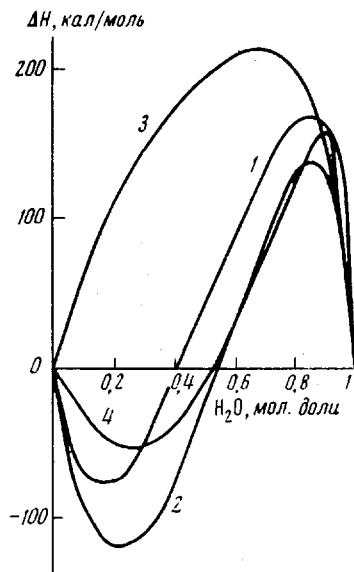


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость теплоты смешения ΔH воды с ТГФ (1), диоксаном (2), метанолом (3) и изопропанолом (4) от содержания воды при 20° [16]

центрации воды в смесях до 40—70 %. Как молекулярная масса, так и скорость ацилирования при этом резко возрастают.

На рис. 8 представлена зависимость логарифма константы скорости ацилирования анилина ФАИК от функции Кирквуда для взаимодействия двух диполей в смесях воды с диоксаном и метиловым спиртом. В согласии с общепринятыми представлениями [11, 12], изменение полярности среды при добавлении воды к рассматриваемым органическим растворителям способствует увеличению скорости ацилирования аминов фторангидридами. Изменение угла наклона графика зависимости $\lg k = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ указывает, по-видимому, на односторонность объяснения увеличения скорости ацилирования в водно-органических смесях путем привлечения только диэлектрической постоянной среды и на существование неэлектростатических взаимодействий, связанных с химической сольватацией (катализом).

Можно предположить, что вода ускоряет реакцию ацилирования по механизму бифункционального катализа, описанному ранее для карбоновых кислот [4].

Изменение скоростей побочных реакций (гидролиза и алкоголиза) в зависимости от состава реакционной смеси. Данные по изучению гидро-

лиза ФАИК, представленные на рис. 9, указывают на значительное возрастание скорости гидролиза при увеличении содержания воды в ТГФ. Из полученных результатов видно, что ускорение реакции ацилирования при проведении амидаирования в водно-органических средах имеет важное значение. В отсутствие ускорения большое количество галоидангидридных групп дезактивировалось бы в результате относительно быстрой реакции гидролиза. Так, например, время полупревращения FCO-групп по реакции гидролиза в смеси ТГФ — вода (75 : 25 по объему) составляет (при $[ФАИК] = 0,05 \text{ моль/л}$) только 35 мин., т. е. скорость гидролиза значительно превосходит скорость ацилирования анилина ФАИК в безводном ТГФ (время полупревращения 60 мин. при концентрации анилина 0,2 и ФАИК 0,05 моль/л). Однако вследствие проявления эффекта ускорения реакции ацилирования, несмотря на значительное увеличение концентрации воды как реагента и возрастание скорости реакции гидролиза, соотношение скоростей ацилирования и гидролиза на большом участке изменения концентрации воды (6—50%) практически не меняется (рис. 10).

При проведении полиамидаирования в водно-спиртовых смесях, кроме гидролиза, к дезактивации FCO-групп может приводить и их взаимодействие со спиртами (алкоголиз).

Результаты по изучению степени завершенности реакции анилина с ФАИК в безводных спиртах показывают, что скорость алкоголиза увеличивается с уменьшением длины углеводородной цепочки спирта. Поэтому, несмотря на увеличение скорости ацилирования в метиловом спирте по сравнению с изопропанолом в 3,2 раза, степень завершенности реакции (концентрация анилина 0,04, ФАИК — 0,02 моль/л) в метиловом спирте составляет только 47,6, а в изопропаноле — 89%. В соответствии с этим наиболее высокомолекулярные полiamиды получаются в системах, содержащих высшие спирты (таблица).

При добавлении к спиртам воды меняются относительные скорости реакций, составляющих процесс поликонденсации. При этом вследствие ускорения основной реакции ацилирования, несмотря на протекание двух побочных реакций — гидролиза и алкоголиза FCO-групп, — степень завершенности реакции ацилирования при изменении концентрации воды в смеси от 0 до 50% в случае изопропанола незначительно уменьшается (от 89 до 82%), а в случае метилового спирта даже увеличивается (от 47,6 до 66%).

Приведенные данные свидетельствуют о сложном влиянии состава водно-спиртовых смесей на процесс взаимодействия фторангидридов карбоновых кислот с аминами, что следует учитывать при их использовании в качестве реакционной среды.

О связи закономерностей синтеза и растворяющей способности реакционной среды. Получение полiamидов из ФАИК и диаминов в смесях воды со всеми изученными органическими растворителями сопровождалось выпадением их в осадок. В зависимости от растворяющей способности использованных смесей менялось время пребывания полiamидов в растворе и, как следствие этого, их молекулярная масса.

В связи с этим была исследована растворяющая способность использованных для синтеза водно-органических смесей по отношению к модельным соединениям — низкомолекулярным аналогам получаемых полiamидов. Правомерность изучения свойств моделей для суждения о поведении реальных полимерных систем было показана ранее [13, 14].

При рассмотрении рис. 2, б видно, что смеси воды с ТГФ, диоксаном и ацетоном обладают максимальной растворяющей способностью по отношению к N,N'-дibenзоилгексаметилендиамину при содержании в них 5—10% воды, что согласуется с ранее полученными данными [15]. Смеси, обладающие максимальной растворяющей способностью, являются наиболее пригодными для синтеза полiamидов с высокой молекулярной массой. Как при меньшем, так и при большем содержании воды ухудшается растворяю-

щая способность смесей и приблизительно симбатно этому падает удельная вязкость полимеров (рис. 1 и 2). То, что появление максимума на кривой зависимости удельной вязкости от концентрации воды в реакционной среде связано именно с изменением времени пребывания полимеров в растворе, показывает приведенный ниже анализ изменения скоростей реакций ацилирования и гидролиза в этой области.

При проведении поликонденсации в безводных растворителях гидролиз FCO-групп практически отсутствует, и степень поликонденсации определяется соотношением скоростей ацилирования и выпадения полимера из раствора в осадок. Получение низкомолекулярных продуктов в безводных растворителях указывает на сравнительно низкое значение указанного соотношения в этих условиях. Из рис. 2, б и 7 видно, что в безводных растворителях (по сравнению с водосодержащими) наблюдается самая низкая скорость ацилирования, а растворяющая способность их ниже оптимальной.

При изменении содержания воды в реакционной среде от 0 до 5–10% (рис. 2, а, участок *AB*) удельная вязкость полиамидов увеличивается, несмотря на то, что на этом участке возникает дополнительная по сравнению с безводными растворителями возможность понижения степени поликонденсации вследствие обрыва полимерных цепей за счет гидролиза FCO-групп (соотношение скоростей ацилирования и гидролиза на рис. 10 уменьшается). Однако увеличение растворяющей способности среды и скорости ацилирования приводит к тому, что суммарный вклад побочных процессов уменьшается, и степень поликонденсации при этом значительно увеличивается.

Наблюдаемое уменьшение удельной вязкости после прохождения ее максимального значения (рис. 2, а, участок *BC*) обусловливается, по-видимому, увеличением скорости выпадения полимеров из раствора. Соотношение же скоростей ацилирования и гидролиза на этом участке остается практически постоянным, а скорость ацилирования продолжает увеличиваться.

При дальнейшем увеличении содержания воды в реакционной среде (рис. 2, а, участок *CD*) направленность изменения величин, определяющих молекулярную массу полиамидов, остается такой же, что и на участке *BC* (скорости ацилирования, гидролиза и выпадения полимеров в осадок увеличиваются), а суммарный эффект их влияния оказывается противоположным: удельная вязкость на участке *BC* падает, а на участке *CD* растет.

Причиной этого, кроме указанного выше значительного ускорения реакции ацилирования, является изменение характера зависимости растворяющей способности от содержания воды в этой области водно-органических смесей. Из рис. 2, а видно, что участок *CE* характеризуется более плавным изменением наклона кривой растворимости – растворяющая способность смесей здесь с увеличением содержания воды хотя и продолжает уменьшаться, но далеко не столь значительно, как на участке *BC*. В результате указанных причин соотношение скоростей ацилирования и выпадения полимера в осадок увеличивается, а молекулярная масса полиамидов с увеличением содержания воды в смеси на участке *CE* должна неуклонно возрастать. Это и наблюдается на участке *CD*. Однако при очень большом содержании воды в смеси начинается падение удельной вязкости (рис. 2, а, участок *DE*). Такое несоответствие между экспериментом и предполагаемым изменением молекулярной массы характерно, по-видимому, для данной конкретной системы и связано с уменьшением растворяющей способности смесей по отношению к ФАИК. При изучении модельных систем нами было отмечено нарушение гомогенности смесей, содержащих более 60% воды, и уменьшение скорости реакции ацилирования при этом.

Результаты, представленные на рис. 3, б, показывают, что зависимость растворяющей способности водно-спиртовых смесей по отношению к

N,N' -дibenзоилгексаметилендиамику имеет такой же вид, как и в случае смесей воды с аprotонными растворителями. Однако эффект повышения растворяющей способности в области малых добавок воды (5–10%) к спиртам менее значителен, чем в случае аprotонных растворителей. Из рис. 3, б видно, что добавление воды к изопропанолу хотя и приводит к повышению растворимости N,N' -дibenзоилгексаметилендиамина, но менее значительно, чем, например, в смесях ТГФ – вода. По-видимому, это является одной из причин отсутствия в указанной области водно-спиртовых смесей экстремального характера зависимости удельной вязкости ПГМИА от содержания воды.

Следует отметить, что описанная зависимость молекулярной массы от содержания воды в реакционной среде характерна для полиамидов, выпадающих при синтезе в осадок. Характер зависимости в случае синтеза полиамидов, находящихся до окончания роста их макромолекул в растворе, будет определяться лишь соотношением скоростей ацилирования и побочных реакций (гидролиза и алкоголиза FCO-групп), так как скорость выпадения полимера в осадок будет нулевой.

Связь особенностей полиамидирования со свойствами водно-органических смесей. Для целенаправленного выбора водно-органических растворителей важным является установление связи между их свойствами и положением точек, в которых резко меняются условия поликонденсации. Сравнивая полученные результаты с литературными данными по свойствам водно-органических смесей, можно отметить, что перегибы на графиках зависимостей удельной вязкости полиамидов (рис. 1–3), логарифма константы скорости ацилирования анилина ФАИК (рис. 7) и растворимости NN' -дibenзоилгексаметилендиамина (рис. 2, 3) от содержания воды в исследованных органических растворителях наблюдаются в той же области, что и на графиках, характеризующих некоторые свойства водно-органических смесей: зависимостях теплоты смешения [16], вязкости и др. [17] от состава. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что влияние растворителя на процесс поликонденсации определяется теми же факторами, которые приводят к изменению растворимости и скорости реакции.

Для установления связи характеристик поликонденсационного процесса со свойствами водно-органических смесей были использованы величины теплот смешения, которые являются важными энергетическими характеристиками растворов. Как видно из рис. 11, для рассматриваемых систем, наблюдается изменение знака величины теплот смешения в зависимости от состава.

При этом область наибольшего экзотермического эффекта соответствует смеси, содержащей 50% воды, и совпадает с началом резкого увеличения скорости ацилирования, с оптимальными условиями при получении полиамидов в водно-спиртовых смесях, с появлением эффекта увеличения удельной вязкости полиамидов при синтезе в смесях воды с аprotонными растворителями.

Область максимального эндотермического эффекта (2–10%) совпадает с наиболее высокой растворяющей способностью всех рассмотренных водно-органических смесей и оптимальными условиями при получении полиамидов в смесях воды с аprotонными растворителями.

Соответствие повышения удельной вязкости полиамидов в области небольших добавок воды и в смесях, богатых водой, различным по знаку тепловым эффектам подтверждает, по-видимому, предположение о превалировании неодинаковых факторов, способствующих получению высокомолекулярных полимеров в той и другой областях.

Совпадение области повышенной растворяющей способности изученных водно-органических смесей с эндотермическим пиком на кривой зависимости ΔH от состава смесей находится в согласии с эмпирическим правилом о растворимости третьего вещества в смесях двух органических растворителей [18]: если теплота смешения двух растворителей положи-

тельна и значение ее достаточно велико, то растворяющая способность смеси растворителей в отношении третьего вещества будет больше растворяющей способности любого из компонентов.

Всесоюзный научно-исследовательский

Поступила в редакцию
10 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 1899, 1965.
2. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 6, 2117, 1964.
3. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, М. В. Новожилова, Высокомолек. соед., А11, 2141, 1969.
4. Л. М. Литвиненко, Г. В. Семенюк, Н. М. Олейник, Докл. АН СССР, 176, 1107, 1967.
5. В. И. Логунова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 772, 1972.
6. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Д. Ф. Соколова, Докл. АН СССР, 189, 347, 1969.
7. Л. Б. Соколов, Л. М. Литвиненко, В. И. Логунова, С. С. Медведь, В. А. Савелова, Н. М. Ченцова, Высокомолек. соед., Б13, 359, 1971.
8. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962, стр. 955.
9. Энциклопедия полимеров, 1974, т. 2, стр. 855.
10. Ф. Эме, Диэлектрические измерения, «Химия», 1967.
11. С. Г. Энгелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», 1973.
12. Э. А. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», 1968.
13. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
14. П. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
15. В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова, Г. А. Кузнецова, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., А10, 1978, 1968.
16. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, «Химия», 1970.
17. Д. Ф. Соколова, Диссертация, 1973; К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», 1968, стр. 247; Сб. Химия и термодинамика растворов, Изд-во Ленинградского ун-та, 1964, стр. 145.
18. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 327.