

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОМ КОМПЛЕКСЕ

*B. C. Комаров, B. B. Рогачева, A. A. Беззубов,  
A. B. Зезин*

В предыдущем сообщении [1] было показано, что в полиэлектролитных комплексах (ПЭК) на основе полимерных карбоновых кислот и первичных или вторичных полiamинов при нагревании протекает реакция образования амидных связей. Исследование такой реакции в ПЭК полиакриловой (или полиметакриловой) кислоты и линейного полиэтиленимина свидетельствовало об относительно упорядоченной структуре исходных ПЭК и об определяющей роли в реакции амидирования структурной комплементарности реагирующих макромолекул. Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции образования межмакромолекулярных амидных связей в твердом ПЭК на основе полиакриловой кислоты и линейного полиэтиленамина.

Синтез полиакриловой кислоты (ПАК) и линейного полиэтиленамина (ПЭИ) описан в работе [1].

Кинетику реакции образования амидных связей в ПЭК исследовали в изотермических условиях. Образцы в виде тонких пленок ПЭК ( $\sim 3-4 \text{ мкм}$ ) прогревали в токе аргона в диапазоне температур  $150-250^\circ$ . Использование тонких пленок позволило свести к минимуму влияние диффузионных процессов, обусловленных отводом выделяющейся в процессе реакции воды. Пленки ПЭК получали испарением растворителя на полиэтиленовой подложке из водно-метанольных смесей эквивалентных количеств ПАК и ПЭИ [1].

Исходный ПЭК высушивали до постоянного веса при  $110-130^\circ$ . Контроль за реакцией образования амидной связи осуществляли методами ИК-спектроскопии и ТГА. ИК-спектроскопическое исследование изучаемой реакции описано в работе [1]. Изотермический гравиметрический анализ проводили на термоанализаторе ДАМ фирмы «Sefram» (Франция), рассчитывая степень превращения в реакции по изменению веса исходного полиэлектролитного комплекса за счет выделяющейся при образовании амидной связи воды. Возможность протекания побочных процессов контролировали методом ГЖХ \* на приборе «Цвет-4-64». В качестве жидкой фазы использовали полиэтиленгликоль-300, нанесенный ( $10-15 \text{ вес. \%}$ ) на тefлон, предварительно прогретый при  $380-390^\circ$  в течение 20 мин. Хроматографическое разделение продуктов реакции проводили в изотермических условиях при  $110^\circ$ . Анализируемые вещества регистрировали на катарометре и ионизационно-пламенном детекторе. Проведенный хроматографический анализ показал, что вплоть до  $280-300^\circ$  выделяется только вода. Количество выделенной в процессе реакции воды, рассчитанное из площадей хроматографических пиков, хорошо совпадало с данными ТГА.

Методом ТГА были получены кинетические кривые для реакции образования амидных связей в ПЭК ПАК-ПЭИ (рис. 1, a). На рис. 1, a  $t$  — доля непрореагировавших звеньев от общего числа функциональных групп, способных образовывать амидные связи, т. е. от общего количества солевых связей в исходном ПЭК. Ранее было установлено, что в твердом ПЭК  $\sim 75-80\%$  противоположно заряженных звеньев связаны солевыми связями [1].

При анализе кинетических кривых считали, что кинетика потери веса образца определяется скоростью реакции образования амидных связей, а не диффузией из пленки продукта реакции — воды. В пользу этого свидетельствует тот факт, что степень превращения в реакции при данных температуре и времени не зависит от толщины образца (по крайней мере в интервале  $3-30 \text{ мкм}$ ). Кроме того, вода, адсорбированная исходными пленками ПЭК, выделяется полностью за короткое время при  $120-130^\circ$ , что на  $30-40^\circ$  ниже температуры, при которой начинается реакция амидирования.

\* Хроматографический анализ был выполнен в Институте биохимии им. А. Н. Баха АН СССР.

При анализе кинетических кривых было обнаружено явление «кинетической остановки» реакции, т. е. резкое падение скорости реакции во времени при достижении определенной степени превращения, характерной для данной температуры. Так, например, при  $183^{\circ}$  степень превращения в реакции, при которой наблюдается резкое падение скорости, составляет  $\sim 24\%$  от общего количества солевых связей в ПЭК, при  $215^{\circ} \sim 53\%$  и только при  $260^{\circ}$  достигается практически полное превращение солевых связей в амидные. С данными ТГА хорошо коррелируют результаты ИК-спектроскопического исследования реакции образования амидных связей в

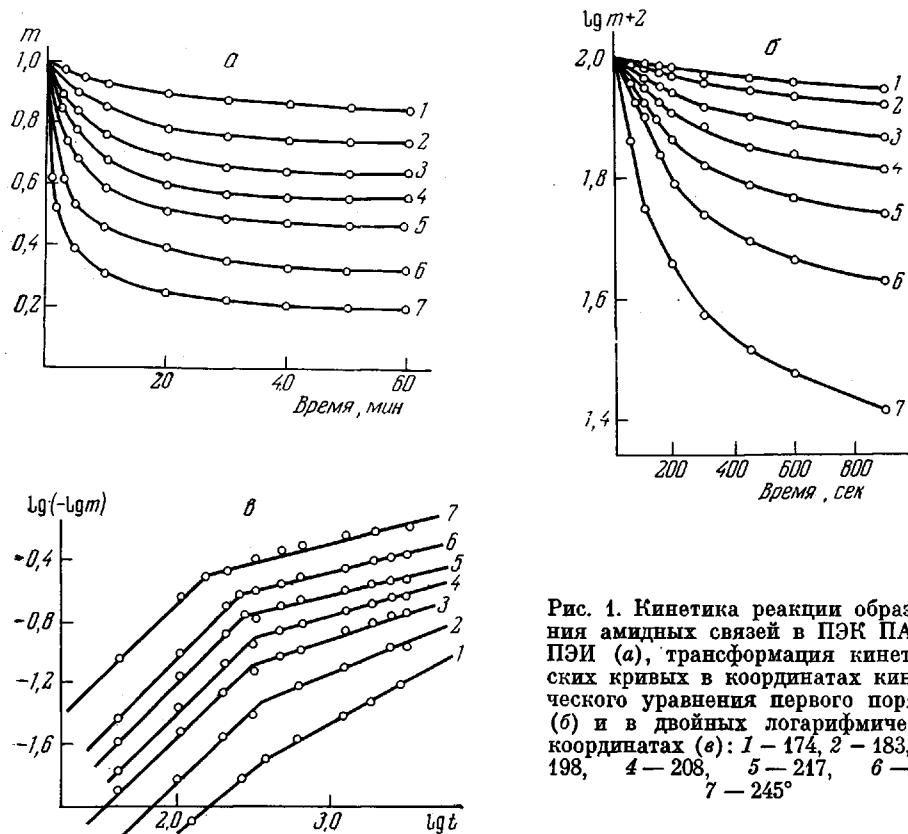
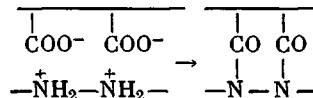


Рис. 1. Кинетика реакции образования амидных связей в ПЭК ПАА – ПЭИ (а), трансформация кинетических кривых в координатах кинетического уравнения первого порядка (б) и в двойных логарифмических координатах (в): 1 – 174, 2 – 183, 3 – 198, 4 – 208, 5 – 217, 6 – 228, 7 – 245°

ПЭК. Через 30–40 мин. после начала прогревания образцов ПЭК при данной температуре прекращается увеличение интенсивности полосы поглощения  $1640\text{ cm}^{-1}$  (соответствующей валентному колебанию карбонильной группы в третичном амиде) и уменьшение интенсивности полос поглощения при  $1410$  и  $1580\text{ cm}^{-1}$  (соответствующих валентным колебаниям  $\text{COO}^-$ -группы). Дальнейшее длительное прогревание ПЭК при той же температуре не приводит к заметным изменениям ИК-спектра образца.

Предварительно нами было установлено, что амидные связи в твердом ПЭК образуются между карбоксильными и аминогруппами, уже образовавшими солевые связи в исходной структуре ПЭК [1]. Таким образом, реакция амидирования протекает в заготовках, в которых реакционноспособные группы сближены друг с другом, как показано ниже



Исходя из этого, можно ожидать, что кинетика реакции должна описываться уравнением первого порядка. Первый порядок реакции амидирования следует и из зависимостей начальных скоростей реакции от  $t$  при различных температурах. На рис. 1, б термогравиметрические кривые представлены в координатах  $\lg m -$  время  $t$ , т. е. в координатах кинетического уравнения  $m = e^{-kt}$ . Из рисунка видно, что реакцию превращения солевых связей в амидные в твердом ПЭК ПАК-ПЭИ во всем интервале степеней превращения невозможно описать уравнением первого порядка. Значительные прямолинейные участки на кривых  $\lg m - t$  наблюдаются лишь при высоких температурах. Так, при  $245^\circ$  доля функциональных групп, реагирующих с постоянной скоростью,  $\sim 45\%$ , при  $200^\circ \sim 18\%$ . При сравнительно невысоких температурах ( $<190^\circ$ ) понижение скорости реакции происходит уже при очень малых степенях превращения порядка  $5-15\%$ .

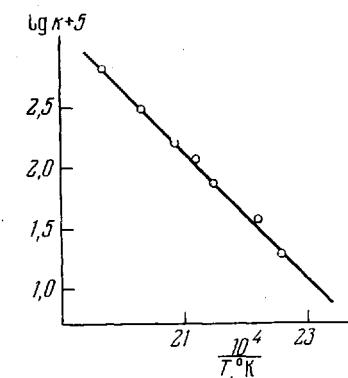


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для реакции амидирования в ПЭК

Сам факт, что реакция амидирования в твердом ПЭК может до больших степеней превращения ( $\sim 45\%$  при  $245^\circ$ ) протекать с постоянной скоростью, свидетельствует о том, что реакция происходит в достаточно упорядоченной системе, представляющей собой две

структурно комплементарные цепочки, связанные солевыми связями. Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости углового коэффициента прямолинейных участков зависимости  $\lg m$  от  $t$ , составляет  $23-24$  ккал/моль (рис. 2), что соответствует значению энергии активации реакции поликонденсации гексаметилендиамина и себациновой кислоты в *m*-крезоле [2].

Тем не менее, даже в достаточно упорядоченной системе превращение ненаправленных солевых связей в ковалентные со строго фиксированными длинами связей и валентными углами, очевидно, требует определенной подвижности структурных элементов ПЭК. Ранее нами было показано [1], что реакция амидирования протекает в интервале температур, далеком от температуры стеклования ПЭК ( $T_g$  ПЭК  $> 250^\circ$ ), и, следовательно, в значительной степени реакция должна контролироваться релаксационными процессами в твердой полимерной системе. Учитывая это, наблюдаемые кинетические особенности реакции амидирования в ПЭК можно объяснить следующим образом. На первом этапе, когда скорость релаксации возникающих в процессе реакции напряжений достаточно велика, кинетика реакции определяется скоростью реакции образования амидных связей и описывается уравнением первого порядка. По мере увеличения степени превращения в реакции амидирования жесткость элементов структуры ПЭК возрастает, и реакция переходит во вторую стадию, где лимитирующим является процесс релаксации возникающих напряжений. Очевидно, что чем ниже температура, тем при меньших степенях превращения кинетика реакции должна определяться релаксационными процессами, и тем раньше наблюдается отрыв от прямолинейной зависимости  $\lg m$  от  $t$  (рис. 1, б). В конечном счете, увеличение жесткости системы приводит к резкому уменьшению скорости реакции амидирования в ПЭК при определенной степени превращения, характерной для каждой температуры (рис. 1, а).

Две стадии реакции особенно наглядно проявляются на кривых зависимости  $m$  от  $t$  в двойных логарифмических координатах, представленных на рис. 1, б. Видно, что при всех температурах зависимости  $\lg(-\lg m)$  от  $\lg t$  представляют собой ломаные прямые с двумя прямолинейными участками,

причем угловой коэффициент первого участка, соответствующего меньшим степеням превращения в реакции, равен единице для всех температур. В этом интервале степеней превращения реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка (см. также рис. 1, б). С понижением температуры этот интервал степеней превращения уменьшается, и при температуре  $\sim 160^\circ$  практически вся реакция превращения солевых связей в амидные описывается одной прямой с угловым коэффициентом меньше единицы, что соответствует уравнению  $t = e^{-kt}$  типа эмпирического уравнения Кольрауша, широко применяемого для анализа релаксационных процессов в полимерных телах [3]. Это хорошо согласуется с высказанным выше предположением о существенном влиянии релаксационных процессов на кинетику рассматриваемой твердофазной межмакромолекулярной реакции.

В заключение следует отметить, что изученные в настоящей работе реакции амидирования, протекающие в твердых ПЭК, являются новыми, не изученными ранее реакциями между макромолекулами, приводящими к образованию последовательностей межмакромолекулярных химических связей, т. е. к образованию лестничных полимеров. Кроме того, реакция амидирования в ПЭК может быть использована для модификации этих новых полимерных материалов, приводящей к существенному изменению их механических и транспортных свойств, набухаемости в водных и солевых средах и др. В этой связи знание основных кинетических закономерностей химических реакций, протекающих в ПЭК, необходимо для направленного регулирования их свойств.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Кабанову за плодотворное обсуждение результатов работы.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. С. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1975.
2. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 353, 1949.
3. В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 195, 402, 1970.

УДК 541(24+64)

#### ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ НА ММР ПОЛИУРЕТАНОВ

*В. И. Валуев, Г. Б. Грасинская, Р. А. Шляхтер*

Вопросу исследования ММР уретановых полимеров, полученных на основе бифункциональных олигомеров (простые и сложные полиэфиры) при эквивалентном соотношении групп NCO и OH, посвящен ряд работ [1–4]. В настоящее время значительно расширился круг олигомеров, используемых для синтеза полиуретанов, и внимание исследователей привлекают углеводородные олигомеры, получаемые в процессе радикальной и ионной полимеризации. Известно, что подобные олигомеры характеризуются распределением по типам функциональности (РТФ) [5]. В связи с этим представляет несомненный интерес изучить влияние РТФ олигомеров на ММР полиуретанов, полученных на их основе.

В качестве исходных олигомеров для синтеза полиуретанов были взяты блок-сополимеры изопрена с бутадиеном с концевыми OH-группами, полученные в процессе анионной полимеризации [6]. Уретановые полимеры были получены на основе указанных олигодиенов и 2,4-толуилендиизоцианата (ГДИ) при соотношении NCO : OH =