

**К ВОПРОСУ ОБ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ МЕТОДЕ
ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н.

Для изучения кинетики поликонденсации, в частности диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами [1–3], широко используют метод ИК-спектроскопии, основанный на определении степени превращения функциональных групп в ходе процесса из концентрационной зависимости оптической плотности растворов мономеров. Однако при этом не учитывается, что мольный коэффициент экстинкции ε сложно связан с числом

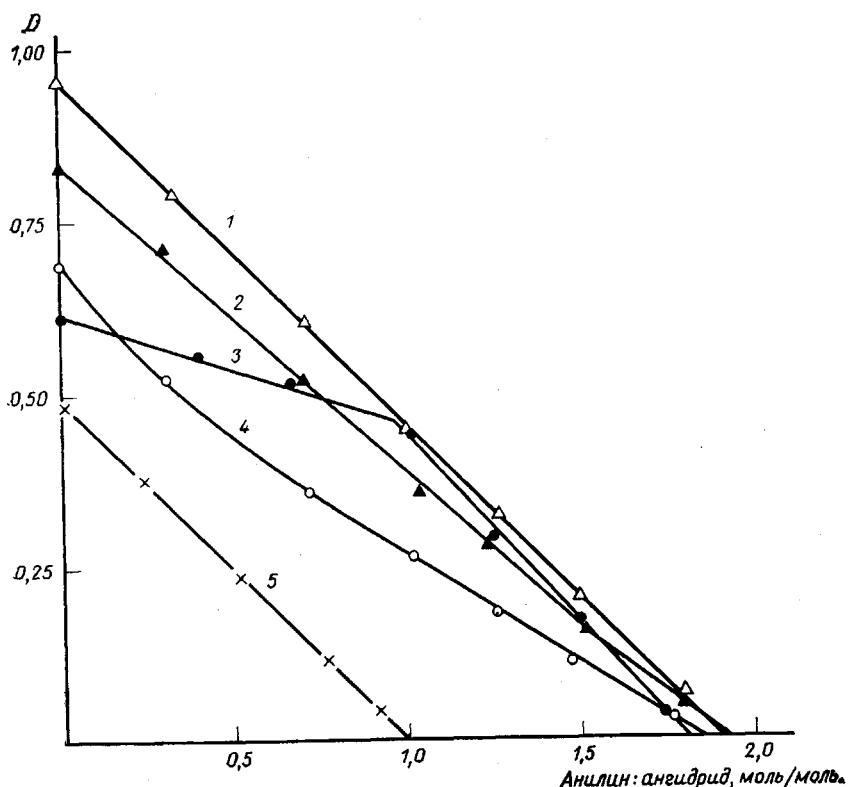


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D полосы ангидридных групп 1850 см^{-1} от мольного соотношения анилин:ангидрид: 1 — ДФОДА, 2 — БФОДА, 3 — ПДА, 4 — ДФСДА, 5 — ФА

функциональных групп в молекуле [4, 5], и замещение одной функциональной группы может по-разному влиять на оптическую плотность полосы в зависимости от строения молекулы мономера. Это становится очевидным при сравнении значений ε полос поглощения ангидридных групп в области 1850 см^{-1} для растворов в ДМАА ангидридов фталевой (ФА), пиромеллитовой (ПДА), 3,3',4,4'-дифенилсульфон- (ДФСДА), 3,3',4,4'-дифенилоксид- (ДФОДА) и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновых (БФДА) кислот.

Ангирид	ФА	ПДА	ДФСДА	БФДА	БФОДА
$\varepsilon, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{см}$	430	455	460	590	635

Значение ϵ для монофункционального ФА мало отличается от его значений для таких диангидридов, как ПДА и ДФСДА. Для диангидридов ДФОДА и БФДА величина ϵ также лишь в 1,4–1,5 раза больше, чем для ФА. В связи с этим возникает вопрос о том, в какой степени изменяется оптическая плотность (или соответственно значение ϵ) полосы поглощения дифункционального мономера при замещении одной функциональной группы. Для получения информации такого рода нами была проведена серия опытов, в которых определяли изменение оптической плотности растворов ангидридов в области 1850 см^{-1}

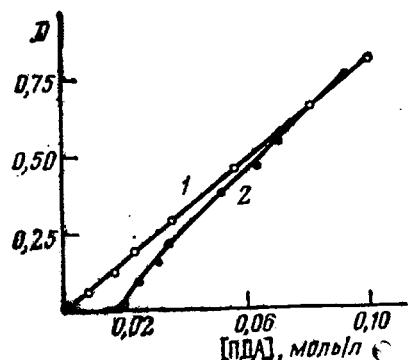


Рис. 2. Концентрационная зависимость оптической плотности полосы ангидридных групп 1850 см^{-1} для раствора ПДА в DMAA в отсутствие (1) и в присутствии анилина (2)

нозамещенный продукт, значение ϵ которого лишь незначительно отличается от значения ϵ исходного ПДА. Этот вывод подтверждается следующим. При добавлении различных количеств ПДА к раствору анилина (концентрация $0,035 \text{ моль/л}$) оптическая плотность полосы ангидридных групп при мольном соотношении ангидрид : анилин = $2,5 : 1$ достигает значения оптической плотности раствора ПДА, соответствующей концентрации в отсутствие анилина (рис. 2). Очевидно, эти условия благоприятствуют образованию исключительно монозамещенного продукта.

В случае ДФСДА (концентрация $0,08 \text{ моль/л}$) добавление анилина приводит вначале к более резкому уменьшению оптической плотности полосы ангидридных групп, чем в области мольного избытка анилина (рис. 1). Возможно, это связано с тем, что замещение одной ангидридной группы приводит к уменьшению значения мольного коэффициента экстинкции более чем в 2 раза.

Наиболее простая ситуация наблюдается в случае ДФОДА и БФДА (концентрация $0,082$ и $0,081 \text{ моль/л}$ соответственно). Оптическая плотность полосы при 1850 см^{-1} изменяется пропорционально количеству добавленного анилина, т. е. аналогично монофункциональному ФА (рис. 1). Отсюда вытекает, что оптическая плотность пропорциональна количеству присутствующих в системе ангидридных групп и, следовательно, замещение одной ангидридной группы приводит к уменьшению значения ϵ в 2 раза. Независимое поведение ангидридных групп при поглощении света в случае ДФОДА и БФДА подтверждается сравнительно большим значением ϵ для этих соединений и, по-видимому, обусловлено свободой вращения

вокруг связей $-\text{O}-$ и $-\text{C}=\text{O}$. Следует отметить, что поведение ДФСДА, имеющего шарнирную группировку $-\text{SO}_2-$, также приближается к поведению этих диангидридов (отклонение от прямолинейной зависимости сравнительно невелико) (рис. 1).

при введении различных количеств анилина (рис. 1). В случае ПДА (концентрация раствора $0,075 \text{ моль/л}$) изменение оптической плотности можно описать двумя отрезками пересекающихся прямых. Точка пересечения приблизительно соответствует эквимольному соотношению реагентов, т. е. израсходованию половины ангидридных групп. В области мольного избытка ПДА зависимость характеризуется сравнительно небольшим угловым коэффициентом и только после достижения эквимольного соотношения начинается резкое уменьшение оптической плотности полосы поглощения ангидридных групп. Эти результаты могут быть объяснены тем, что при мольных соотношениях анилин: ПДА $> 1 : 1$ в основном образуется мо-

нозамещенный продукт, значение ϵ которого лишь незначительно отличается от значения ϵ исходного ПДА. Этот вывод подтверждается следую-

Таким образом, по характеру изменения оптической плотности полосы поглощения ангидридных групп дифункционального мономера в процессе их замещения рассмотренные диангидриды делятся на три группы. Причем лишь в случае ДФОДА и БФДА метод ИК-спектроскопии применим для кинетических исследований, поскольку при поликонденсации таких диангидридов, как ПДА, стадия реакции, соответствующая замещению одной функциональной группы, остается вне наблюдения.

Следствием этого может быть то, что экспериментально получаемые константы скорости имеют существенно заниженные значения, а также исключается возможность обнаружения различия в реакционной способности первой и второй функциональных групп.

Следует также отметить, что при добавлении анилина к растворам диангидридов (рис. 1) оптическая плотность полосы ангидридных групп 1850 см^{-1} становится равной нулю при количестве анилина, заметно меньшем стехиометрического соотношения 2 : 1. Причем отклонение от стехиометрии выше в случае наиболее реакционноспособного диангидрида — ПДА [3]. Исходя из этого отклонения, можно определить количество диангидрида, которое расходуется помимо реакции с анилином (2,5–8,5 мол. %). Очевидно, побочной реакцией является гидролиз диангидридов водой, присутствующей в растворителе. По данным анализа, по Фишеру, содержание воды в ДМАА составляло $\sim 0,02$ вес. %. Это соответствует возможному гидролизу исходного диангидрида на 6–7 мол. %, что удовлетворительно согласуется с отклонением от стехиометрии реакции диангидридов с анилином. Эти данные объясняют необходимость прибавления твердых диангидридов к растворам диаминов для получения высокомолекулярных полiamидокислот [6], что сводит к минимуму время пребывания диангидрида в растворе и, следовательно, уменьшает степень протекания гидролитических реакций.

Реакцию ангидридов кислот с анилином в растворе в ДМАА изучали методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения ангидридных групп 1850 см^{-1} . Спектры записывали на спектрометре «Perkin — Elmer-621», используя кюветы из LiF с толщиной слоя 0,18 мм.

ПДА, ДФСДА и ДФОДА перекристаллизовывали из уксусного ангидрида и сублимировали в вакууме. БФДА последовательно перекристаллизовывали из уксусного ангидрида и ацетона. ФА перекристаллизовывали из бензола. Анилин очищали вакуумной перегонкой над цинковой пылью. ДМАА сушили CaH_2 и перегоняли в вакууме; хранили над молекулярными ситами.

Авторы выражают благодарность Ф. Ф. Сухову за полезное обсуждение результатов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
2. В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Ж. орган. химии, 10, 1896, 1974.
3. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
4. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТЛ, т. II, 1949, стр. 106.
5. С. В. Серченкова, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. Н. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A18, 1863, 1976.
6. R. A. Dine Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.