

УДК 541(64+42):542.954

**ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ
И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
В ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМАХ**

Соколов Л. Б., Логунова В. И.

Методом конкурирующих реакций изучена относительная реакционная способность ряда диаминов и дихлорангидридов карбоновых кислот в гетерофазной системе ТГФ – вода – щелочь в условиях, близких к реальным условиям поликонденсации. Установлена связь молекулярной массы полиамидов и степени завершенности модельных реакций.

При необратимых процессах поликонденсации молекулярная масса образующегося полимера определяется кинетическими факторами [1, 2], т. е. в конечном счете активностью мономеров в реакциях образования и обрыва (прекращения роста) цепи макромолекулы. Имея данные об относительной активности мономеров в этих реакциях, можно прогнозировать возможность получения высокомолекулярных полимеров из соответствующих мономеров.

Однако, если в случае простейших реакционных систем для такого прогнозирования можно использовать данные по реакционной способности мономеров, полученные ранее независимыми методами [3], то для сложных случаев поликонденсации (к которым можно отнести ее эмульсионный вариант [4]) необходимы данные об реакционной способности мономеров в реальных условиях поликонденсации. Это связано с тем, что в таких системах состав реакционной зоны может отличаться от исходного состава компонентов фаз и, кроме того, активность мономеров может существенно измениться за счет взаимного влияния мономеров, наличия границы раздела фаз и других факторов.

Настоящая работа посвящена определению относительной реакционной способности ряда диаминов и дихлорангидридов карбоновых кислот в гетерогенной системе ТГФ – вода – акцептор HCl – высаливатель и выяснению возможности прогнозирования результатов поликонденсации в таких системах по вышеуказанным данным.

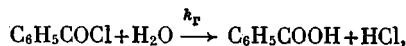
Для количественного определения относительной реакционной способности мономеров в реакциях образования и прекращения роста цепи макромолекулы наиболее целесообразным является использование метода конкурирующих реакций [5] с применением в качестве одного из двух реагентов модельного (монофункционального) соединения.

Так, в качестве модельного соединения для определения реакционной способности диаминов нами использован бензоилхлорид, при изучении активности дихлорангидридов – анилин.

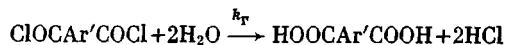
Тогда по анализу конечной смеси продуктов находим степень завершенности реакции ацилирования

$$\alpha_k = \frac{C_{A_0} - C_{A_\infty}}{C_{A_0}}$$

и отношение констант скоростей параллельных реакций k_a/k_r *, характеризующих относительную активность мономеров в реакциях ацилирования (поликонденсации) и гидролиза (побочная реакция) по уравнениям



или в случае дихлорангидридов по уравнениям



Численное значение k_a/k_r находим по формуле [6]

$$\frac{k_a}{k_r} = \frac{\lg(C_{A_\infty}/C_{A_0})}{\lg(C_{(H_2O)_\infty}/C_{(H_2O)_0})}$$

где C_{A_0} и $C_{(H_2O)_0}$ — исходные концентрации NH_2 -групп (или COCl -групп) и воды; C_{A_∞} и $C_{(H_2O)_\infty}$ — то же при $t=\infty$.

Поскольку большинство изученных в работе мономеров являются бифункциональными соединениями ароматического ряда и содержат взаимозависимые функциональные группы, то на первый взгляд кажется целесообразным введение двух констант скоростей для каждой реакции. Однако в данном случае это не является необходимым, так как относительное поведение первой и второй групп мономера будет одинаково как в модельных условиях, так и при поликонденсации благодаря идентичности условий проведения этих реакций.

Поэтому можно считать, что приводимое в настоящей работе усредненное значение констант скоростей (или их функций) будет правильно отражать относительное поведение данного мономера в аналогичных условиях поликонденсации.

Относительная реакционная способность диаминов. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что относительная активность исследованных диаминов варьирует в широких пределах: значения k_a/k_r лежат в пределах от 0,3 до 4500; значения α_k меняются от 0,05 до 0,96.

Наблюдается хорошая корреляция между значениями относительной активности $\lg(k_a/k_r)$ и pK_a соответствующих аминов и первой группы диаминов ** в воде (рис. 1). Причем важно отметить, что линейные зависимости $\lg(k_a/k_r)$ от pK_a , найденные в различных условиях гидролиза модельного соединения — бензоилхлорида (Na_2CO_3 и NaOH), параллельны друг другу (прямые I и II на рис. 1). Это доказывает полную применимость метода конкурирующих реакций к эмульсионным системам, так как хотя при изменении интенсивности гидролиза модельного соединения абсолютное значение k_a/k_r изменяется, соотношение между ними в изученном ряду диаминов остается тем же (прямая II параллельна прямой I). Кроме того, это свидетельствует о появлении новых экспериментальных возможностей: в ряде случаев величины α_k и k_a/k_r могут быть настолько большими, что разница их для различных мономеров будет минимальна и может находиться в пределах ошибки опыта; тогда можно изменить условия гидролиза модельного соединения и добиться «разрешения» различия α_k и k_a/k_r для различных мономеров.

Из данных табл. 1 можно сделать выводы и об относительной активности различных аминов по отношению друг к другу. Так как значения k_a/k_r получены в условиях одинакового гидролиза модельного соединения,

* Для диаминов и дихлорангидридов k_a и k_r представляют собой усредненные значения для первой и второй групп.

** То же для pK_a второй группы и усредненных значений pK_a диаминов [7].

Таблица 1

Относительные величины констант скоростей ацилирования и гидролиза при реакции бензоилхлорида с диаминами и водой
в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3 – NaOH

Диамин, №	Структурная формула	α_K	k_a/k_r	Диамин, №	Структурная формула	α_K	k_a/k_r
1	<chem>H2N-c1ccc(N)cc1</chem>	0,954	4460	9	<chem>H2N-c1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	0,868	800
2	<chem>H2N(CH2)6NH2</chem>	(0,946)*	3170	10	<chem>H2N-c1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	0,834	660
3	<chem>H2N-c1ccc(OCc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	0,923	2020	11	<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>	0,832	646
4	<chem>H2N-c1ccc(CCc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	0,895	1090	12	<chem>Nc1ccc(C2=NC=CC=C2Cc3ccc(N)cc3)cc1</chem>	0,824	580
5	<chem>H2N-c1ccc(N)cc1</chem>	0,887	1050	13	<chem>Nc1ccc(Cc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	0,776	360
6	<chem>H2N-c1ccc(SCc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	0,885	1040	14	<chem>Nc1ccc(C2=NOc3ccc(N)cc3C=C2)cc1</chem>	0,770	350
7	<chem>H2N-c1ccc(cc1)-N</chem>	0,877	1030	15	<chem>Nc1ccc(CCc2ccc(N)cc2)c(C)c1</chem>	0,760	310
8	<chem>H2N-c1ccc2c(c1)Cc3ccc(N)cc3</chem>	0,875	900	16	<chem>Nc1ccc(O)cc1</chem>	0,714	260

Таблица 1 (окончание)

№ Диамин	Структурная формула	α_K	k_K/k_T	№ Диамин	Структурная формула	α_K	k_a/k_T
17		0,696	240	22		0,585	93
18		0,687	230	23		0,505	86
19		0,685	225	24		0,220	17
20		0,648	180	25		0,050	0,3
21		0,629	140				

* В органической фазе в начале реакции содержится 69% амина.

то из данных по ним можно найти отношение k_a'/k_a'' для различных аминов.

Используя это, было изучено подчинение реакции ацилирования аминов в эмульсионных системах уравнению Гамметта (рис. 2), из которого видно, что реакция ацилирования ароматических аминов бензоилхлоридом в эмульсионной системе ТГФ — вода — акцептор HCl — высаливатель хорошо описывается уравнением Гамметта с $\rho = -1,7$ (коэффициент корреляции $r = 0,985$). Таким образом, наличие прямой зависимости между логарифмами величин k_a/k_r и pK_a диаминов в воде (рис. 1), а также наличие

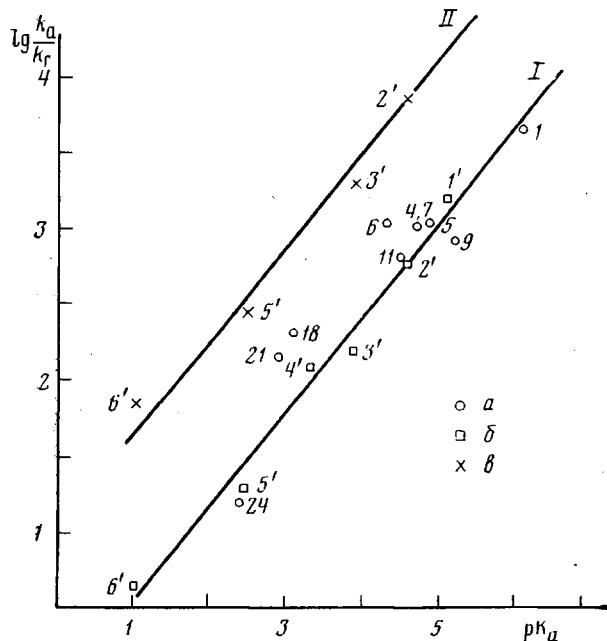


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения констант скорости ацилирования аминов и диаминов и гидролиза бензоилхлорида от pK_a (H_2O) аминов и первой группы диаминов [7]:

I — для системы ТГФ — вода — Na_2CO_3 — $NaOH$ (a, b); II — для системы ТГФ — вода — Na_2CO_3 (g). Цифры на кривых соответствуют номерам аминов в табл. 1 (I—24) и на рис. 2 (I'—6')

удовлетворительной корреляции между логарифмами отношения констант скорости ацилирования и константами Гамметта подтверждает возможность применения величин α_k и k_a/k_r для оценки сравнительной реакционной способности диаминов.

Относительная реакционная способность дихлорангидридов. Из табл. 2 следует, что в изученном ряду дихлорангидридов k_a/k_r изменяются от 6,2 до 4800, а значения α_k лежат в пределах от 0,11 до 0,965. По склонности к гидролизу (α_k уменьшается) изученные дихлорангидриды карбоновых кислот можно расположить в ряд: ароматические хлорангидриды, себацилхлорид \ll оксалилхлорид. Все ароматические дихлорангидриды (за исключением хлорангидрида 2,4'-бензофенондикарбоновой кислоты, α_k для которого мала, по-видимому, в силу стерических причин) обладают высоким значением относительной константы скорости ацилирования в реакции с анилином и, по-видимому, (см. далее) могут быть использованы для синтеза высокомолекулярных ароматических полiamидов в системе ТГФ — вода — щелочь.

Следует отметить, что найденный нами ряд относительной активности дихлорангидридов совпадает с активностью дихлорангидридов, найденной по термохимическим данным [8], а также с рядом по константам диссо-

циации соответствующих кислот в воде: степень завершенности, характеризующая соотношение скоростей ацилирования анилина хлорангидридом и гидролиза хлорангидрида, уменьшается с увеличением константы диссоциации соответствующей кислоты в воде.

Прогнозирование результатов поликонденсации по данным об относительной реакционной способности мономеров. Приведенные выше результаты по относительной реакционной способности диаминов и дихлорангидридов можно использовать для прогнозирования возможности получения высокомолекулярных полимеров в тех же реакционных системах.

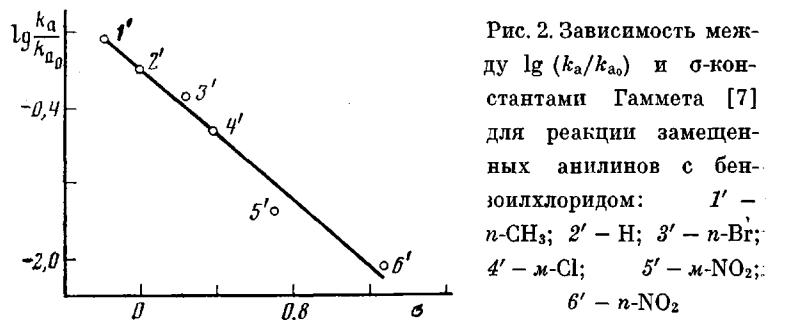


Рис. 2. Зависимость между $\lg (k_a/k_{a_0})$ и σ -константами Гамметта [7] для реакции замещенных анилинов с бензоилхлоридом: 1' – $n\text{-CH}_3$; 2' – H; 3' – $n\text{-Br}$; 4' – $m\text{-Cl}$; 5' – $m\text{-NO}_2$; 6' – $n\text{-NO}_2$.

Из двух параметров α_k и k_a/k_r , представленных в табл. 1 и 2, для прогнозирования результатов поликонденсации наиболее целесообразно использовать величину α_k (т. е. степень завершенности модельной реакции), так как она отражает не только реакционную способность мономеров, но и количественно характеризует соотношение реакционных потоков основной и побочной реакций, что, собственно, и определяет молекулярную массу полимера при необратимой поликонденсации [9].

Таблица 2

Относительные величины констант скоростей ацилирования и гидролиза при реакции дихлорангидридов карбоновых кислот с анилином и водой в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3 – NaOH

Дихлор- ангидрид, №	Структурная формула	α_k	$\frac{k_a}{k_r}$	Константа диссо- циации кислоты [7]	
				$K_{a_1} \cdot 10^5$	$K_{a_2} \cdot 10^4$
1	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)Cl</chem>	0,964	4800	–	–
2	<chem>O=C(Cl)c1ccccc1CC(=O)Cl</chem>	0,959	3470	2,99	4,7
3	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)Cl</chem>	0,956	3390	–	–
4	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(=O)Cl</chem>	0,953	3320	–	–
5	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)Cl</chem>	0,950	2600	–	–
6	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)Cl</chem>	0,930	1920	–	–
7	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)Cl</chem>	0,928	1630	24	25
8	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)C(=O)Cl</chem>	0,903	1130	–	–
9	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)Cl</chem>	0,551	82,8	–	–
10	<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)Cl</chem>	0,110	6,2	5400	54

Данные по сопоставлению α_k модельных реакций и удельных вязкостей полимеров, полученных в аналогичных условиях, приведены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 представлена зависимость удельной вязкости полимеров, полученных на основе различных диаминов и изофталоилхлорида в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 , от степени завершенности в модельной реакции тех же диаминов с бензоилхлоридом в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 — NaOH . Рассматривая рис. 3, можно отметить, что в ряду диаминов, распо-

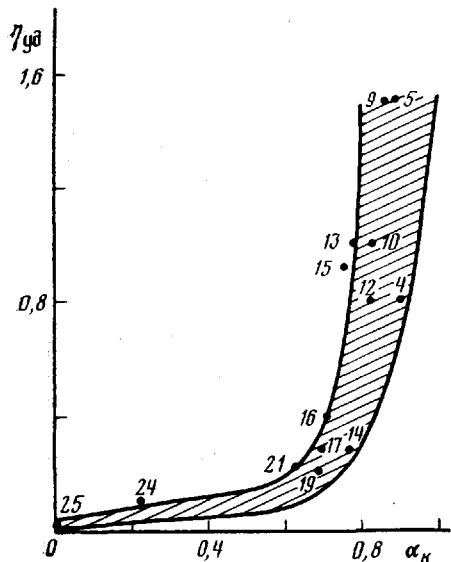


Рис. 3

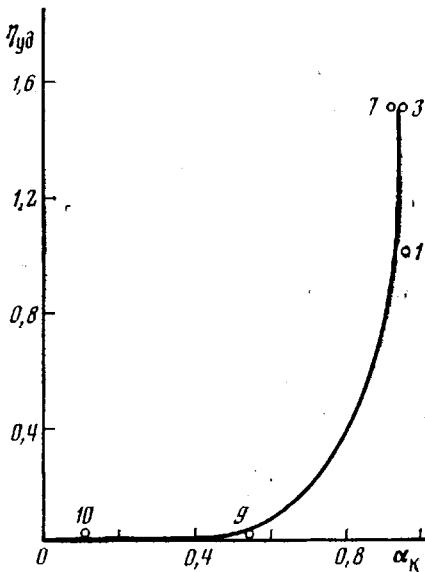


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости изофталамидов при синтезе в системе ГГФ — вода — Na_2CO_3 от степени завершенности модельной реакции ацилирования бензоилхлоридом соответствующих диаминов. Цифры на кривых соответствуют номерам диаминов в табл. 1

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости поли-*m*-фениленамидов при синтезе в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 от степени завершенности модельной реакции ацилирования анилина соответствующими дихлорангидридами карбоновых кислот. Цифры на кривых соответствуют номерам хлорангидридов в табл. 2

ложенных в соответствии с возрастанием α_k , наблюдается увеличение удельной вязкости получаемых из них полiamидов.

Однако имеются случаи, которые не подчиняются этому правилу. Так, на зависимость рис. 3 не укладываются, например, точки для таких диаминов, как *n*-фенилендиамин и бензидин: высокой степени превращения (α_k 0,954 и 0,877) в модельной реакции соответствует низкая степень поликонденсации ($\eta_{ud} < 0,2$) при получении из них изофталамидов. Эти отклонения связаны с появлением при поликонденсации факторов, не учитываемых модельной реакцией, и, в первую очередь, самопроизвольного выделения (выпадения) полимеров из реакционной среды.

Имеется удовлетворительная корреляция удельной вязкости полiamидов, полученных на основе различных дихлорангидридов карбоновых кислот и *m*-фенилендиамина, со степенью завершенности модельной реакции тех же дихлорангидридов с анилином (рис. 4).

Важно отметить, что кривые на рис. 3 и 4 похожи на зависимость степени поликонденсации от глубины реакции [1].

Таким образом, по степени завершенности модельной реакции можно сделать важные выводы относительно возможности получения высокомолекулярных полимеров в аналогичных условиях.

Величина степени завершенности α_k модельной реакции позволяет найти также оптимальные условия синтеза: для этого необходимо определить изменение α_k с изменением какого-либо фактора (при прочих равных условиях).

Примером могут служить данные по зависимости степени завершенности реакции анилина с бензоилхлоридом от концентрации реагентов в исходной органической фазе (система ТГФ – вода – Na_2CO_3 – NaOH), приведенные ниже, а также данные рис. 1, из которых видно, что глубина превращения в реакции ацилирования значительно увеличивается при повышении концентрации мономеров и уменьшении рН реакционной среды.

$C_M, \text{ моль/л}$	0,025	0,100	0,150	0,220	0,300	0,400
α_k	0,375	0,714	0,874	0,921	0,938	0,977

Модельную реакцию ацилирования проводили в реакторе с быстроходной мешалкой при исходном соотношении ТГФ и воды 1 : 1, концентрациях Na_2CO_3 0,33 моль/л (или 0,66 моль/л для кривой II, рис. 1), NaOH 0,66 моль/л в исходной водной фазе,monoаминов и бензоилхлорида 0,22 моль/л, диаминов и дихлорангидридов 0,11 моль/л в исходной органической фазе. Температура реакции 20°, продолжительность 15 мин. (в случае 4,4'-диаминодифенилсульфона и 1,5-диаминоантрахинона – 1 час, monoаминов в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3 – 5 час., дальнейшее увеличение времени реакции не изменяло состав получаемых продуктов). После отгонки ТГФ и отделения твердых продуктов фильтрованием реакционную смесь подкисляли разбавленной HCl (1 : 1), экстрагировали этиловым эфиром бензойную кислоту и определяли ее потенциометрическим титрованием в смеси этиловый эфир – этиловый спирт (1 : 1) спиртовым раствором КОН. Анализ продуктов реакции дигалогенангидридов с анилином проводили после окончания синтеза путем определения непрореагировавшего анилина бромометрически.

Полимеры получали при концентрации мономеров в исходной органической фазе 0,33 моль/л и концентрации в исходной водной фазе Na_2CO_3 0,66 моль/л. Температура реакции 10°, продолжительность 2 мин. (в случае 4,4'-диаминодифенилсульфона и 1,5-диаминоантрахинона – 1 час). После окончания синтеза полимер высаждали водой, отфильтровывали, промывали горячей водой и измеряли удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в 96%-ной H_2SO_4 .

В отличие от синтеза полимеров модельную реакцию проводили в присутствии избытка NaOH в связи с тем, что степень завершенности реакции ацилирования для активных мономеров в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3 велика (99–100%), что затрудняет анализ конечных продуктов и приводит к кажущемуся отсутствию дифференциации в реакционной способности мономеров.

Для опытов использовали: диамины (табл. 1) 2, 4, 8, 10, 11, 13, 16, 22, 23, 25-марки ч., 1, 5 – марки ч.д.а., 9 – производство Англии, остальные – производство ВНИПИМ (г. Тула); дихлорангидриды (табл. 2) 6 – ТУ № БУ-Х-119-70; 7 – ТУ № БУ-Х-102-68, 2, 10 – марки ч.; 3, 9 – производство ДХТИ, остальные – производство ВНИПИМ.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
21 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
- Энциклопедия полимеров. ч. II «Советская энциклопедия», 1974, стр. 855.
- В. А. Васнецов, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1975.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
- Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 116.
- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 207.
- А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964; Е. А. Емелин, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, Сб. Синтез, анализ и структура органических соединений, вып. 7, Тульский государственный педагогический институт, 1976, стр. 59; П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970, стр. 252; Shizunobu Hashimoto, Takanori Koide, Inzo Sunamoto, Chem. High. Polymers Japan, 22, 422, 1963; Справочник химика, т. 3, «Химия», 1964.
- Л. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б10, 407, 1968.
- Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.

**RELATIVE REACTIVITY OF MONOMERS AND THE FORECAST
OF POLYCONDENSATION IN EMULSION SYSTEMS**

Sokolov L. B., Logunova V. I.

S u m m a r y

Relative reactivity of a number of diamines and dichloroanhydrides of carboxylic acids in a heterophase system tetrahydrofuran — water — alkali is studies using the method of competing reactions under the conditions, close to the real conditions of polycondensation. The relation between the molecular mass of polyamides and the degree of the completeness of model reactions is found.
