

УДК 541.64:542.954

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОАМИНОВ И ОЛИГОХЛОРАНГИДРИДОВ
ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
В ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

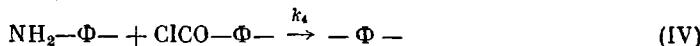
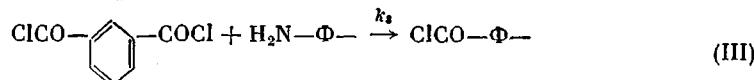
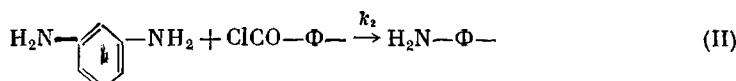
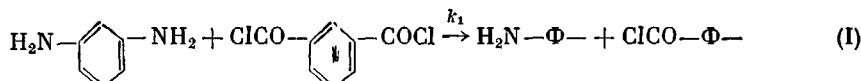
**Соколов Л. Б., Курицын Л. В., Федотов Ю. А.,
Бобко Л. А.**

Методом корреляционных уравнений рассчитаны и методом медленного дозирования (подпитки) определены константы скорости взаимодействия ароматических олигоаминов с дихлорангидридом изофталевой кислоты и олигопродуктами с концевыми ClCO-группами в смесях ТГФ - вода и циклогексанон - вода. Отмечено существенное увеличение констант скоростей соответствующих реакций при увеличении содержания воды в реакционной смеси, а также хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

В ряде работ, суммированных в работе [1, с. 222], было отмечено положительное влияние воды для получения высокомолекулярных полiamидов, получаемых взаимодействием алифатических и ароматических диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Установлено, что наличие воды в реакционной зоне способствует получению более высокомолекулярных полiamидов как в гомогенных [1, с. 142], так и в гетерогенных [1, с. 176, 192] системах. Было высказано предположение [2], что указанное влияние воды связано со значительным ускорением реакции полiamидирования в водосодержащих средах. Однако прямые данные об увеличении реакционной способности диаминов, дихлорангидридов и аналогичных им олигомеров в водоорганических средах до сих пор отсутствуют.

В этой связи нами были предприняты расчеты и экспериментальное определение констант скоростей реакций, составляющих процесс поликонденсации ароматических диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в водоорганических средах.

Определение реакционной способности мономерных и олигомерных диаминов и дихлорангидридов проводили на примере поликонденсации *m*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофталевой кислоты, включающей следующие реакции¹:



Из указанных реакций наибольший интерес и значение имеет реакция (IV), так как, во-первых, скорость именно этой реакции определяет ММ образующегося полимера на основной, завершающей, стадии поликонден-

¹ В уравнениях (I)–(IV) буквой Φ обозначены фрагменты олигомерной или полимерной молекулы, которые ответственны за реакционную способность концевых групп NH_2 или COCl .

Таблица I

Значения константы скорости ацилирования *m*-нитроанилина бензоилхлоридом и параметра *S* в водноорганических смесях; 298,16 К

Состав водноорганической смеси, об. %	Константа скорости, м ³ /моль·с	<i>S</i>
ТГФ	—	1,83
ТГФ (95,5) — вода (4,5)	0,195	2,23
ТГФ (64,8) — вода (35,2)	1,200	2,96
Циклогексанон	0,064	1,78
Циклогексанон (95,2) — вода (4,8)	0,200	2,24

сации и, во-вторых, для таких реакций (между двумя олигомерами) почти неприемлемы те прямые методы определения реакционной способности, которые развиты для мономерных соединений.

В качестве реакционных сред исследовали как гомогенные смеси ТГФ — вода, циклогексанон — вода, так и органические фазы гетерогенных водноорганических систем (органический растворитель — вода — высаливатель) аналогичного состава.

Константы k_1 , k_2 , k_3 , k_4 — скорости стадий (I—IV) поликонденсационного процесса можно определить через соответствующие константы взаимодействия функциональных групп k'_1 , k'_2 , k'_3 , k'_4 [3], причем $k_1=4k'_1$, $k_2=2k'_2$, $k_3=2k'_3$, $k_4=k'_4$.

Для расчета констант $k'_1-k'_4$ было использовано многопараметровое корреляционное уравнение [3]

$$\lg k' = \lg k_{\text{oo}} + \rho \sigma^- + \rho' \sigma^+ + RS + g(1+\sigma^+ S) + \\ + \frac{E_{\text{oo}} - 5730[\rho \sigma^- + \rho' \sigma^+ + RS + g(1+\sigma^+ S)]}{19,1} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right),$$

где k_{oo} — константа скорости² ацилирования анилина бензоилхлоридом в бензole при 298К; σ^- и σ^+ — постоянные заместителей соответственно в монозамещенном анилине и монозамещенном бензоилхлориде; S — параметр растворителя, $S=\lg(k_{ij}/k_{\text{oo}})$; k_{ij} — константа скорости реакции ацилирования анилина бензоилхлоридом в *j*-растворителе при 298К; ρ , ρ' и R — постоянные, учитывающие чувствительность реакции к влиянию заместителя в монозамещенном анилине, заместителя в монозамещенном бензоилхлориде и растворителя соответственно; g — перекрестный член, T — температура, E_{oo} — энергия активации анилина с бензоилхлоридом в бензole. Численные значения параметров: $\lg k_{\text{oo}}=-4,17$; $\rho=-2,75$; $\rho'=0,98$; $R=1,08$; $g=0,2$; $E_{\text{oo}}=31\ 300$ Дж/моль.

Наибольшую трудность представляет собой нахождение для водноорганических сред параметра $S=\lg k_{ij}/k_{\text{oo}}$. Величина S была определена при помощи констант скорости взаимодействия наиболее удобной модельной пары (*m*-нитроанилин + бензоилхлорид) в средах, содержащих разное количество воды. Расчет параметра S проводили по формуле

$$S = \frac{\lg(k/k_{\text{oo}}) - \rho \sigma^-}{R},$$

где k — константа скорости ацилирования *m*-нитроанилина бензоилхлоридом при 298К, $\lg k_{\text{oo}}=-4,17$; $\rho=-2,75$; $\sigma^- = 0,71$ для заместителя $m=\text{NO}_2$, $R=1,08$.

Из данных табл. 1 видно, что при увеличении содержания воды в системе константа скорости указанной реакции и параметр S увеличиваются.

По приведенным в табл. 1 данным о параметре S для водноорганических сред и значениям σ^- и σ^+ заместителей и фрагментов, ответственных за реакционную способность амино- и хлорангидридных групп в олигомерах [3], были получены данные о значениях констант скоростей всех реакций, составляющих изучаемый процесс поликонденсации (табл. 2).

² Буквы oo в индексе означают: отсутствие заместителя, растворитель — бензол.

Из данных табл. 2 видно, что введение воды в органические растворители существенно увеличивает константы всех реакций, составляющих процесс поликонденсации по вышеуказанной схеме: значения k_1 , k_2 , k_3 , k_4 в ТГФ, содержащем 35 об.-% воды, в 25 раз превышают значения тех же констант в сухом ТГФ³. Соотношение между константами, например k_1/k_2 , при увеличении содержания воды в системе практически не меняется, что находится в хорошем согласии с ранее приводившимися экспериментальными данными [1, с. 25] о постоянстве отношения k_1/k_2 в ряду растворителей.

Следует также отметить, что абсолютные значения констант скоростей реакций (I) – (IV) в растворителях, содержащих значительные количества воды, в том числе и константы k_4 , в основном определяющей величину

Таблица 2

Расчетные значения констант скоростей реакций, составляющих процесс поликонденсации *m*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофтальевой кислоты в водноорганических смесях 298,16 К

Состав водноорганической смеси, об.-%	Константа скорости, м ³ /моль·с			
	k_1	k_2	k_3	k_4
ТГФ	0,87	0,541	0,26	0,16
ТГФ (95,5) – вода (4,5)	2,65	1,66	0,80	0,50
ТГФ (64,8) – вода (35,2)	20,30	13,20	6,16	3,95
Циклогексанон	0,748	0,48	0,23	0,14
Циклогексанон (95,2) – вода (4,8)	2,72	1,72	0,82	0,52

ММ образующегося полимера, очень велики: 3–20 м³/моль·с. Эти значения соизмеримы со значениями, упоминавшимися ранее [5] для процессов межфазной поликонденсации, что наводит на мысль о значительном влиянии воды, содержащейся в межфазном слое двухфазных систем, на кинетику и закономерности межфазной поликонденсации.

Сравнивая приведенные в табл. 2 значения k_1 и k_4 , можно видеть, что они существенно различаются для всех исследованных сред. Следовательно, оценивать реакционную способность олигомерных продуктов ароматического ряда по данным о их мономерных аналогах нельзя.

Экспериментальное определение константы скорости образования ароматического полиамида, аналогичного по строению указанному в схеме, было выполнено методом медленного дозирования (подпитки), предложенным в работе [6] и впервые примененным для аналогичной цели в работе [7]. Были определены константы скорости поликонденсации в различных (по содержанию воды в органической фазе) эмульсионных системах органический растворитель (ТГФ, циклогексанон) – вода – высаливатель (акцептор) при подпитке ароматического олигомерного диамина, синтезированного ранее, дихлорангидридом изофтальевой кислоты (см. экспериментальную часть).

Полученные таким образом значения константы скорости полииамидирования приведены в табл. 3. Данные табл. 3 (сравнение ее 2-й и 3-й строк) также дают яркое представление о степени ускорения процесса полииамидирования с участием ароматических хлорангидридных групп за счет увеличения содержания воды в реакционной фазе.

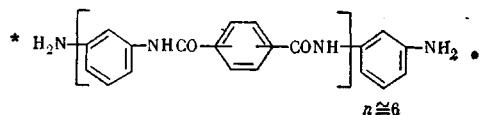
Важным является установление физического смысла константы скорости, определяемой экспериментально, так как процесс поликонденсации с подпиткой описывается двумя константами k_3 и k_4 (реакции (1) и (2) в данном случае исключены, так как олигодиамин ($-\Phi-NH_2$) был синтезирован заранее). Для выяснения этого нами было проведено сравнение экспериментально найденного значения константы скорости поликонденсации с расчетными для различных водноорганических сред (рисунок). Из

³ Причины ускоряющего действия воды на реакции ацилирования аминов галоидангидридами подробно проанализированы в работах [2] и [4].

Таблица 3

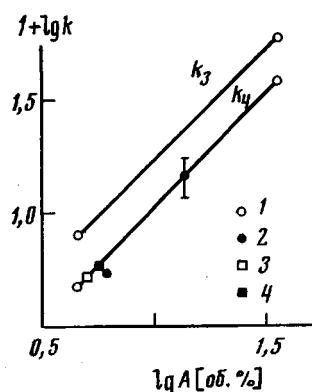
Экспериментальные значения константы скорости поликонденсации ароматического олигодиамина * с дихлорангидридом изофталевой кислоты в гетерогенных системах органический растворитель – вода – высыпатель

Органическая фаза	Содержание воды в органической фазе, об. %	Константа скорости м ³ /моль·с
Циклогексанон ТГФ »	5,5	0,58
	6,0	0,56
	13,0	1,40



рисунка видно, что экспериментально определяемая константа ближе всего к константе k_4 . Это и понятно, так как метод подпитки «чувствует» лишь те реакции, которые приводят к увеличению ММ полимера. Поскольку основной прирост ММ происходит за счет реакции (IV), этот метод и является наиболее пригодным для определения k_4 , т. е. константы взаимодействия олигомеров между собой. Константы реакций (I) – (III) метод «подпитки» практически не чувствует.

Зависимость логарифма констант скоростей реакций поликонденсации *m*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофталевой кислоты от логарифма содержания воды в реакционной среде: 1, 2 – ТГФ – вода; 3, 4 – циклогексанон – вода. 1, 3 – расчетные; 2, 4 – экспериментальные данные для органической фазы эмульсионной системы



Совпадение экспериментально найденных значений констант скорости указанной реакции, найденных для органических фаз гетерогенных (эмulsionционных) систем, с ее расчетными значениями для гомогенных систем доказывает, что в случае первых процесс полiamидирования лимитируется кинетическими факторами и протекает во внутренней кинетической области.

Совпадение указанных результатов показывает также, что предположение об ускорении реакции полiamидирования в водоорганических средах за счет катализа карбоновыми кислотами, образовавшимися путем гидролиза хлорангидридов, неправомерно, по крайней мере для рассмотренных случаев.

Использованные в работе вещества соответствовали ГОСТ или были очищены по методикам, описанным в работах [7, 8]. Методика проведения кинетических опытов по ацилированию *m*-нитроанилина бензоилхлоридом аналогична описанной ранее [9].

Синтез полимеров проводили по методике, описанной в работе [7]. Синтез олигомерных диаминов проводили следующим образом. К водно-содовому раствору *m*-фенилендиамина, взятому с определенным избытком, при перемешивании добавляли раствор смеси дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот в соотношении

80:20. Содержание воды в органической (реакционной) фазе варировали путем изменения количества высыпивателя – NaCl.

Константу скорости реакции полiamидирования, протекающей в эмульсионных системах, определяли с ошибкой $\pm 0,1 \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{s}$ в средах, содержащих $\approx 5\%$ воды, и с ошибкой $\pm 0,3 \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{s}$ в средах, содержащих $> 10\%$ воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
2. Соколов Л. Б., Логунова В. И., Соколова Д. Ф. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 2, с. 347.
3. Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Гитис С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1093.
4. Савелова В. А., Литвиненко Л. М., Ченцова Н. М., Соколов Л. Б., Медведь С. С., Попов А. Ф., Токарев В. И. Реакционная способность органических соединений, 1970, т. 7, № 3(25), с. 847.
5. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965, с. 112.
6. Кучанов С. И. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 136.
7. Соколов Л. Б., Федотов Ю. А., Зотова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 105.
8. Курицын Л. В., Курицына В. М. Изв. вузов СССР. Химия и химич. технол., 1972, т. 15, № 3, с. 461.
9. Воробьев Н. А., Курицын Л. В. Изв. вузов СССР. Химия и химич. технол., 1964, т. 15, № 3, с. 401.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20.XI.1980

Ивановский государственный
университет

REACTIVITY OF AROMATIC OLIGOAMINES AND OLIGOCHLORIDES IN THE PROCESS OF POLYCONDENSATION IN AQUEOUS-ORGANIC MEDIA

Sokolov L. B., Kuritsyn L. V., Fedotov Yu. A.,
Bobko L. A.

Summary

The rate constants of the interaction of aromatic oligoamines with isophthalic dichloride and oligoproducts with end ClCO-groups in tetrahydrofuran – water and cyclohexanone – water mixtures have been calculated by correlation equations method and determined by the slow measuring (replenishment) method. The essential increase of rate constants of correspondent reactions with increasing of water content in reaction mixture was mentioned as well as the good coincidence of calculated and experimental data.