8. *Ахмаддулина А. Г., Мукменева Н. И., Кирпичников П. А., Победимский Д. Г.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 370.
9. *Чеботарева Э. Г., Победимский Д. Г., Колюбакина Н. С., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А., Ахмаддулина А. Г.* Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 891.
10. *Золотарева К. А., Маслова И. П., Делюсто В. М., Глазунова Н. А., Тацитов В. И., Чалова Л. П., Баранова А. С., Пугачева Л. А., Барышникова Г. А.* Вспомогательные вещества для полимерных материалов: Справочник. М.: Химия, 1966, с. 44, 45, 49.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.II.1981

УДК 541.64:542.954

СОСТАВ СОПОЛИМЕРА ПРИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Федотов Ю. А., Ильин М. И., Соколов Л. Б., Шапировский Ю. А., Чернявский П. А.

Получение сополимеров заданного состава является важной задачей синтетической полимерной химии. Однако эта задача, хорошо разработанная для сополимеров, получаемых полимеризацией, не решена полностью для поликонденсационных сополимеров. Известно, что общепринятый способ сополиконденсации эквимольных количеств разнотипных мономеров до больших степеней превращения позволяет получать в основном сополимеры, состав которых соответствует составу исходной смеси, хотя и при этом способе особую трудность представляет случай, когда сомономеры значительно различаются по реакционной способности [1].

Решение более общей задачи может быть достигнуто методом нестехиометрической поликонденсации [2], при которой смесь сомономеров, взятая в избытке, дозируется в реакционный объем, содержащий интермономер.

Из рассмотрения особенностей нестехиометрической поликонденсации следует ожидать влияния скорости дозирования смеси сомономеров на состав сополимера. Для выявления зависимости состава сополимера от параметров нестехиометрической сополиконденсации в реакционных системах, подчиняющихся принципам Флори, необходимо решить следующую систему уравнений, описывающих материальный баланс по всем реагентам

$$d(VC_C)/dt=-k_1C_C\cdot C_AV-k_2C_C\cdot C_BV \quad (1)$$

$$d(VC_A)/dt=QC^A-k_1C_CC_AV \quad (2)$$

$$d(VC_B)/dt=QC^B-k_2C_CC_BV \quad (3)$$

$$(dV)/dt=Q, \quad (4)$$

где V, м^3 — текущий реакционный объем, содержащий реагирующие сомономеры А, В и интермономер С, текущие концентрации которых равны соответственно C_A, C_B, C_C, моль/м^3; C^A и C^B, моль/м^3 — концентрации мономеров в дозируемой смеси; V_0, м^3 — начальный объем реакционной системы, содержащий интермономер с начальной концентрацией C^C, моль/м^3; k_1 и k_2, м^3/моль·с — константы скорости взаимодействия с интермономе-

ром С соответственно сомономеров А и В; t, с – текущее время; Q, м³/с – скорость дозирования смеси сомономеров в систему.

Заметим, что $d(VC_i)/dt=V\cdot dC_i/dt+C_i dV/dt=V\cdot dC_i/dt+C_iQ$. Интегрируя уравнение (4) $\int_{V_0}^{V} dV=Q\int_0^t dt$, получаем

$$V=V_0+Qt \tag{5}$$

После несложных преобразований уравнения (1)–(4) примут вид

$$\frac{dC_C}{dt}=-\frac{Q}{V}C_C-k_1C_CC_A-k_2C_CC_B \tag{6}$$

$$\frac{dC_A}{dt}=-\frac{Q}{V}C_A+\frac{Q}{V}C^A-k_1C_CC_A \tag{7}$$

$$\frac{dC_B}{dt}=-\frac{Q}{V}C_B+\frac{Q}{V}C^B-k_2C_CC_B \tag{8}$$

$$V=V_0+Qt \tag{9}$$

Вычислим $\frac{Q}{V}=\frac{Q}{V_0+Qt}=\frac{1}{\frac{V_0}{Q}+t}=\frac{1}{t^*+t}$, где $t^*=\frac{V_0}{Q}$; после введения безразмерных переменных и параметров

$$\psi_1=\frac{C_C}{C^C};\quad \psi_2=\frac{C_A}{C^A};\quad \psi_3=\frac{C_B}{C^B};\quad \tau=k_1C^Ct$$

$k^*=k_1C^Ct^*$ – безразмерная константа скорости реакции; $r=k_2/k_1$ – относительная реакционная способность сомономеров; $\alpha_1=C^A/C^C$; $\alpha_2=C^B/C^C$. Получим следующую систему уравнений

$$\frac{d\psi_1}{d\tau}=-\frac{\psi_1}{k^*+\tau}-\psi_1\psi_2-r\psi_1\psi_3 \tag{10}$$

$$\frac{d\psi_2}{d\tau}=\frac{\alpha_1-\psi_2}{k^*+\tau}-\psi_1\psi_2 \tag{11}$$

$$\frac{d\psi_3}{d\tau}=\frac{\alpha_2-\psi_3}{k^*+\tau}-r\psi_1\psi_3 \tag{12}$$

Уравнения (10)–(12) интегрируются со следующими начальными условиями:

$$\psi_1=1,\ \psi_2=0,\ \psi_3=0 \text{ при } \tau=0$$

Отношение количеств сомономеров А и В, вошедших в состав сополимера, равно

$$\frac{a}{b}=\frac{QC^At-VC_A}{QC^Bt-VC_B} \tag{13}$$

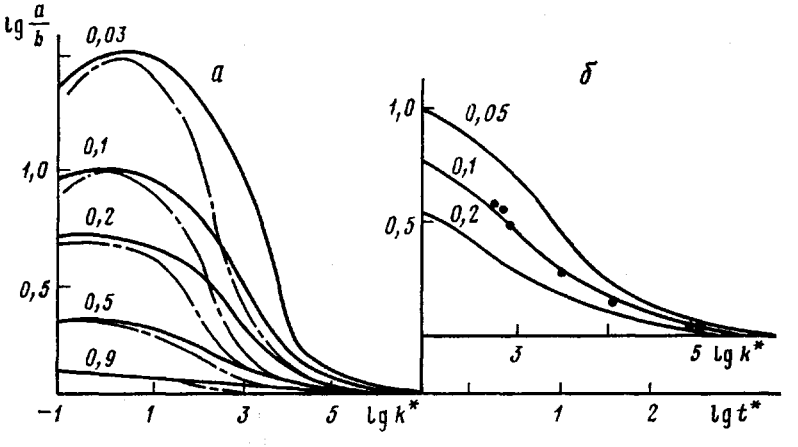
С учетом безразмерных величин уравнение (13) перепишется в виде

$$\frac{a}{b}=\frac{\alpha_1\tau-(k^*+\tau)\psi_2}{\alpha_2\tau-(k^*+\tau)\psi_3} \tag{14}$$

Если принять α_1 и α_2 постоянными, то состав сополимера будет определяться двумя параметрами: относительной реакционной способностью и временем (скоростью) дозирования смеси сомономеров. При одинаковой реакционной способности мономеров А и В (т. е. при $r=1$) из уравнений

(10)–(12) и (14) следует, что содержание сомономеров в полимере для любого значения времени дозирования будет одинаково (т. е. всегда $a/b=1$).

Для выявления физического смысла влияния скорости дозирования величину k^* можно записать в виде $k^*=k_1C^{\text{c}}t^*=t^* : 1/k_1C^{\text{c}}=V_0/Q : 1/k_1C^{\text{c}}$. Величину $t^*=V_0/Q$, равную времени, за которое реакционный объем увеличивается вдвое, принимаем за характерное время дозирования. (В общем случае характерным временем дозирования следует считать время,



Зависимость логарифма отношения количеств сомономеров в сополимере от логарифма безразмерной константы скорости реакции (*а*) и логарифма безразмерного времени (*б*). Цифры на кривых – значения $r=k_2/k_1$. Сплошные линии соответствуют расчетным значениям при $\alpha_1=\alpha_2=0{,}4$; штрих-пунктирные – подобным зависимостям для $\alpha_1=\alpha_2=0{,}25$; точки – экспериментальные данные

за которое концентрации разнотипных функциональных групп в реакционной системе становятся равными.)

Величина $1/k_1C^{\text{c}}$ является характерным временем химического взаимодействия. Следовательно, безразмерная величина k^*, входящая в уравнение состава сополимера, является мерой отношения характерного времени дозирования к характерному времени химического взаимодействия.

Таким образом, для случая $k^*\to 0$ имеет место бесконечно быстрое дозирование мономеров, а для случая $k^*\to\infty$ бесконечно медленное дозирование. Практически это означает, что в первом случае время дозирования намного меньше, чем время реакции, во втором – время дозирования значительно больше, чем время реакции (т. е. величина k^* имеет относительный смысл).

Результаты совместного решения уравнений (10)–(12) и (14) для случая $\alpha_1=\alpha_2$ на ЭВМ ЕС-1040 представлены на рисунке. Видно, что с увеличением величины $\lg k^*$ (уменьшении скорости дозирования) состав сополимера для всех значений r стремится к равному содержанию сомономеров в сополимере $[\lg(a/b)=0]$. В области бесконечно быстрого дозирования $(-1<\lg k^*\leqslant 0)$ величина a/b может быть интерпретирована как соотношение констант скоростей реакций k_1/k_2, а для $r\leqslant 0{,}2$ величина a/b равна относительной реакционной способности сомономеров.

Начиная с $r=0$, 1, расчетное значение a/b при $-1<\lg k^*<0$ становится несколько меньше значения относительной реакционной способности. Это отклонение можно объяснить некоторым увеличением скорости реагирования менее активного мономера за счет возрастания его концентрации в системе при «сверхбыстром» расходовании более активного мономера. Следует заметить, что область скорости дозирования, в которой проявляется этот эффект, является практически недостижимой.

Сравнивая соответствующие зависимости при разных соотношениях начальных концентраций (рисунок, *а*), можно заметить, что для меньшего значения α_1 и α_2 область интенсивного влияния скорости дозирования на состав сополимера существенно сдвигается в сторону уменьшения $\lg k^*$. Отмеченный эффект дает возможность проводить изучаемый процесс в области наилучшего разрешения по составу сополимера.

Зависимость состава сополимера от скорости дозирования смеси сомономеров была проверена на примере типично необратимой поликонденсации *м*-фенилендиамина со смесью дихлорангидридов изофталевой и 2,5-дихлортерефталевой кислот при избытке последних. Экспериментальные данные для этой системы при соотношении концентраций $\alpha_1=\alpha_2=4$ совпадают с аналогичной расчетной зависимостью для $r=0$, 1 (рисунок, *б*), что находится в корреляционном согласии с данными по активности дихлорзамещенных бензоилхлоридов [3] и с данными по реакционной способности дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот [4].

Некоторый сдвиг по оси времени расчетной и экспериментальной зависимостей определяется особенностью выбранной координаты k^*.

Так как $k^*=k_1C^{\text{c}}t^*$, отсюда $\lg k^*=\lg t^*+\lg(k_1C^{\text{c}})$. Из последнего следует, что величина $\lg k^*$ отличается от экспериментальной координаты $\lg t^*$ на постоянную величину $\lg(k_1C^{\text{c}})$. Таким образом, по величине сдвига экспериментальной зависимости от расчетной можно определить k_1.

Практически важным приемом проведения необратимой нестехиометрической поликонденсации является поликонденсация с подпиткой [2], которая проводится в две стадии. На первой стадии такого процесса происходит образование олигомерного продукта. Подобные описанным определения с использованием олигомерного диамина в реакции с рассмотренными выше дихлорангидридами дали значения $r=0{,}13$.

Различие в определенных значениях относительных реакционных способностей изучаемых дихлорангидридов в реакциях с мономерным и олигомерным диамином возможно объясняется тем, что первая реакционная система содержит диамин с зависимыми функциональными группами.

Таким образом, нестехиометрическая поликонденсация позволяет получить сополимер заданного состава, в том числе отличного от состава исходной смеси, а также количественно оценить относительную реакционную способность и константу скорости взаимодействия сомономеров в поликонденсационном процессе.

Использованные в работе вещества соответствовали ГОСТ или были очищены по описанным методикам [5].

Дихлорангидрид 2,5-дихлортерефталевой кислоты был получен из кислоты и хлористого тионила и очищен перегонкой в вакууме. Кислота в свою очередь была получена окислением соответствующего дихлорксилола.

Синтез олигомерных диаминов проводили следующим образом: к водно-содовому раствору *м*-фенилендиамина, взятому с избытком в 8 мол.% при перемешивании добавляли смесь дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот в соотношении 80 : 20.

Синтезы полимеров проводили по методике, описанной в работе [5]. Удельная вязкость полученных полимеров изменялась от 0,15 до 0,32 при использовании *м*-фенилендиамина и от 0,52 до 1,2 в синтезах с олигомерным диамином.

Количество дихлорангидрида 2,5-дихлортерефталевой кислоты в сополимере определяли по содержанию хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соколов Л. Б.* Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 70, 263.
2. *Соколов Л. Б., Федотов Ю. А.* Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 121.
3. *Морган П. У.* Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 97.
4. *Курицын Л. В., Соколов Л. Б.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2028.
5. *Соколов Л. Б., Федотов Ю. А., Зотова Н. И.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 105.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию 23.II.1981