

УДК 541.64:542.954

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ КАК МЕТОД  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

*Коршак В. В., Коршак Ю. В.*

Рассмотрен вопрос о значении практической функциональности и ее изменении при поликонденсации как метода пригодного для характеристики некоторых особенностей синтеза полимеров. Показано отличие роста цепи полимера путем единичного замещения от реакции удвоения, характерной для поликонденсации. Определена относительная функциональность, характеризующая реакционноспособность мономеров и олигомеров и ее изменение в зависимости от коэффициента полимеризации образующихся олигомеров и полимеров. Показана целесообразность применения понятий о возможной, практической и относительной функциональности к поликонденсации мономеров и олигомеров.

При изучении синтеза полимеров основное внимание исследователи обращают на такие характеристики, как кинетика реакции, рост молекуллярной массы и механизм реакции. Однако при поликонденсации существенное значение имеют также и функциональные группы и их превращения, в результате которых происходит образование макромолекул. Этому обстоятельству до сих пор уделялось недостаточное внимание. А между тем функциональные группы, за счет взаимодействия которых протекает поликонденсация, отличают ее от полимеризации. Исходные функциональные группы не исчезают при поликонденсации, а в подавляющем большинстве случаев лишь претерпевают превращения в группы иного строения (вторичные функциональные группы), которые могут играть также существенную роль в поликонденсации. Эти превращения одних групп (исходных или первого порядка) в другие (второго порядка) могут быть весьма разнообразны. Так, например, гидроксильные группы спиртов и фенолов превращаются в процессе поликонденсации в простые и сложноэфирные группы. Карбоксильные группы кислот, их ангидриды и хлорангидриды в реакциях с гликолями образуют сложные полиэфиры, а в реакциях с диаминами — полиамиды. Возникающие при этом вторичные функциональные группы в дальнейшем, как было показано ранее [1], могут вступать в различные обменные реакции, особенно отчетливо проявляющиеся в равновесной поликонденсации [2], что может существенно влиять на строение образующихся полимеров и определять комплекс присущих им свойств.

Первые соображения о роли функциональности принадлежат Кинли [3], который еще в 1930 г. пытался связать способность к отверждению с количеством реактивных групп в молекуле мономера. После этого Каузерс [4] предложил определение функциональности как числа реакционноспособных групп в молекуле мономера, определяющих образование линейного или трехмерного полимера.

Энелис и сотр. [5] выдвинули представление о распределении по типам функциональности, которое у реакционноспособных олигомеров имеет существенное значение. При этом под типом функциональности понимается как химическая природа, так и число приходящихся на одну молекулу целевых реакционноспособных функциональных групп [6].

Весьма подробно вопрос о функциональности, особенно применительно к сетчатым полимерам, был рассмотрен Ениколояном с сотр. [7] в недавно вышедшей в свет обстоятельной монографии. Большой интерес к

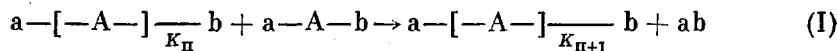
этой области находит свое выражение в работах [2, 5–8]. Дальнейшее развитие поликонденсации показало, что предложенные Каузерсом формулы для расчета функциональности и определения структуры получаемых полимеров во многих случаях не оправдываются [9].

Так, мы знаем в настоящее время, что ряд три- и тетрафункциональных мономеров может образовывать такие линейные полимеры, как полигидроарилены, в то время как, согласно правилу Каузерса, они должны были бы давать трехмерные полимеры [9, 10]. С целью внесения порядка в эти определения мы предложили применять понятие о трех типах функциональности, обозначив их как возможная  $\Phi_v$ , практическая  $\Phi_{np}$  и относительная функциональность  $\Phi_o$  [1, 9, 10]<sup>1</sup>.

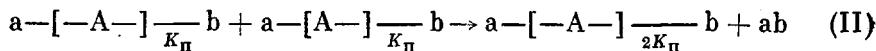
Ранее нами были рассмотрены особенности возможной функциональности  $\Phi_v$ , а в настоящей статье мы хотим остановиться на характеристики и значениях практической функциональности  $\Phi_{np}$  [1, 9, 10].

Прежде чем перейти к рассмотрению закономерностей следует отметить некоторые особенности, определяющие роль функциональности в процессах поликонденсации. Так, при поликонденсации происходит непрерывное возрастание функциональности всех видов, при этом наблюдается соответственное повышение коэффициента полимеризации у образующихся олигомера и полимера. Поэтому возникает возможность, как мы увидим далее, сопоставить эти два процесса и, таким образом, установить соотношение между ними, что позволяет понять связывающие их закономерности.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что поликонденсация может протекать двояким образом, а именно путем одиночного замещения



и путем удвоения



В первом случае рост полимерной цепи происходит за счет поочередного внедрения в молекулу олигомера и полимера одного за другим мономерных звеньев, а во втором – путем внедрения сразу больших блоков, что мы называем реакцией многократного удвоения. Протекание реакции по первому направлению встречается как в случае поликонденсации, так и полимеризации, в то время как второй тип реакции роста цепи (путем удвоения) характерен в первую очередь для реакции поликонденсации. Поэтому реакцию многократного удвоения можно рассматривать как один из признаков, отличающих поликонденсацию от полимеризации.

Связь между коэффициентом полимеризации  $K_n$  олигомера, образующегося путем одиночного замещения, и практической функциональностью  $\Phi_{np}$  можно выразить следующим уравнением:

$$\Phi_{np} = 2K_n + 2 = 2(K_n + 1) \quad (1)$$

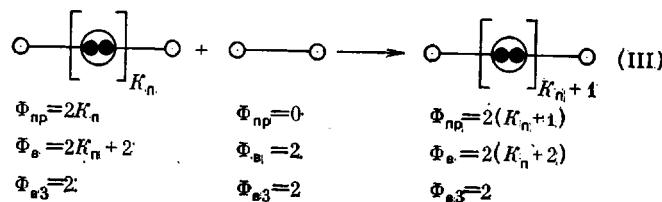
Таким образом, мы имеем в каждом этапе этой реакции приращение на одно звено и соответственно на две функциональные группы второго порядка. Во втором случае в реакции многократного удвоения изменение практической функциональности происходит в соответствии с уравнением:

$$\Phi_{np} = 4K_n + 2 \quad \text{или} \quad \Phi_{np} = 2(2K_n + 1) \quad (2)$$

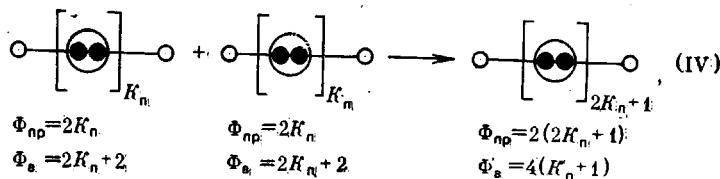
Рост цепи и числа функциональных групп происходит по иной чем в первом случае закономерности. Для большей ясности изобразим эти ре-

<sup>1</sup> Возможная функциональность  $\Phi_v$  – общее число реакционноспособных функциональных групп в молекуле; практическая функциональность  $\Phi_{np}$  – число реакционноспособных функциональных групп, которые могут вступать в реакцию в данных условиях,  $\Phi_{v1}$  – исходная возможная функциональность,  $\Phi_{v2} = \Phi_{np} + \Phi_{v3}$ , где  $\Phi_{v3}$  – активная возможная функциональность олигомера; относительная функциональность  $\Phi_o$  – отношение возможной функциональности к практической, т. е.  $\Phi_o = \Phi_v / \Phi_{np}$ .

акции в виде пространственных схем. При одиночном замещении бифункционального мономера схема имеет следующий вид:



В случае многократного удвоения бифункционального мономера имеем



где светлые точки — функциональные группы первого порядка, определяющие возможную активную функциональность  $\Phi_{\text{вз}}$ , а темные — функциональные группы второго порядка, определяющие практическую функциональность.

Вычисленные с помощью уравнений (1) и (2) величины практической функциональности, возникающей в результате поликонденсации в зависимости от коэффициента полимеризации, приведены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, имеется непосредственная зависимость практической функциональности  $\Phi_{\text{пр}}$  от коэффициента полимеризации  $K_n$ , характерная для каждого отдельного случая исходной функциональности. Весьма отчетливо эта зависимость видна на рис. 1, где приведен график, иллюстрирующий изменение практической функциональности для каждого типа реакций поликонденсации.

Как видно из этих данных, имеется существенное различие в протекании реакции поликонденсации указанными двумя путями. Если сравнить число реакционных этапов в первом и втором случаях, то это различие станет особенно ясным. Для достижения одинакового коэффициента полимеризации во втором случае нужно значительно меньше этапов. Это существенное различие между двумя механизмами поликонденсации, весьма характерное для этого процесса, так же как и наличие двух указанных путей реакции, может быть использовано для отличия поликонденсации от полимеризации. В последнем случае рост цепи путем многократного удвоения практически не имеет места.

Таблица 1

Изменение практической функциональности  $\Phi_{\text{пр}}$  в зависимости от коэффициента полимеризации  $K_n$  в реакции поликонденсации

$K_n$	Значения $\Phi_{\text{пр}}$ в реакции поликонденсации, протекающей путем		$K_n$	Значения $\Phi_{\text{пр}}$ в реакции поликонденсации, протекающей путем	
	одиночного замещения	удвоения		одиночного замещения	удвоения
0	2	2	8	18	34
1	4	6	9	20	38
2	6	10	10	22	42
3	8	14	15	32	62
4	10	18	20	42	82
5	12	22	50	102	202
6	14	26	100	202	402
7	16	30			

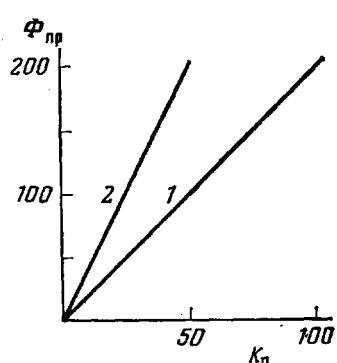


Рис. 1

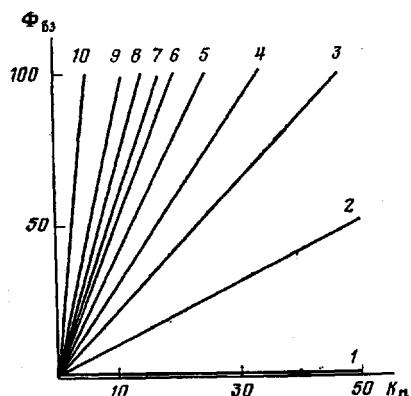


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость практической функциональности  $\Phi_{\text{пр}}$  от коэффициента полимеризации  $K_p$  в реакции поликонденсации, протекающей путем одиночного замещения (1) и многократного удвоения (2)

Рис. 2. Зависимость активной возможной функциональности  $\Phi_{\text{вз}}$  от коэффициента полимеризации  $K_p$  для различных значений исходной возможной функциональности.  $\Phi_{\text{в1}}=2$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9) и 20 (10)

Как было отмечено ранее, возможная функциональность всегда превышает практическую, т. е.  $\Phi_{\text{в2}} > \Phi_{\text{пр}}$  и, следовательно,

$$\Phi_{\text{в2}} - \Phi_{\text{пр}} = \Phi_{\text{вз}} \quad (3)$$

Эту разницу мы обозначаем как активную возможную функциональность, т. е. именно она создает у данного олигомера или полимера возможность протекания дальнейшей поликонденсации.

В табл. 2 показано изменение активной возможной функциональности  $\Phi_{\text{вз}}$  в зависимости от коэффициента полимеризации  $K_p$  при разных значениях исходной возможной функциональности  $\Phi_{\text{в1}}$  в случае поликонденсации, протекающей путем однократного замещения. Зависимость активной возможной функциональности от коэффициента полимеризации представлена на рис. 2.

Таблица 2

Зависимость активной возможной функциональности  $\Phi_{\text{вз}}$  от коэффициента полимеризации  $K_p$  при разных значениях исходной возможной функциональности  $\Phi_{\text{в1}}$  в случае поликонденсации, протекающей путем однократного замещения

$K_p$	Значения $\Phi_{\text{вз}}^*$ при величине $\Phi_{\text{в1}}$								
	3	4	5	6	7	8	9	10	20
1	3	4	5	6	7	8	9	10	20
2	4	6	8	10	12	14	16	18	38
3	5	8	11	14	17	20	23	26	56
4	6	10	14	18	22	26	30	34	74
5	7	12	17	22	27	32	37	42	92
6	8	14	20	26	32	38	44	50	110
7	9	16	23	30	37	44	51	58	128
8	10	18	26	34	42	50	58	66	146
9	11	20	29	38	47	56	65	74	164
10	12	22	32	42	52	62	72	82	182
20	22	42	62	82	102	122	142	162	362

\* При  $\Phi_{\text{в1}} = 2$  величина  $\Phi_{\text{вз}} = 2$  при всех значениях  $K_p$ .

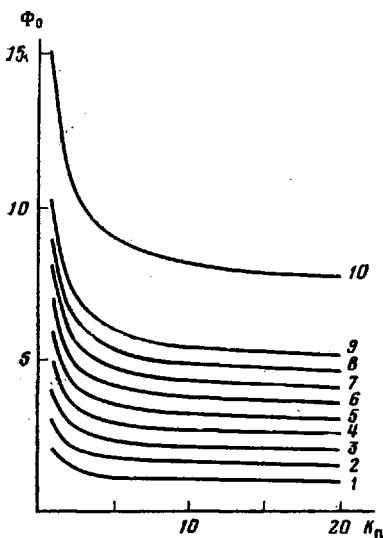


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительной функциональности  $\Phi_0$  от коэффициента полимеризации  $K_p$  в реакции поликонденсации, протекающей по механизму одиночного замещения при различных значениях исходной возможной функциональности.  $\Phi_{B_1} = 2$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9) и 15 (10)

Рис. 4. Зависимость возможной  $\Phi_{B_2}$  (1) и практической  $\Phi_{pr}$  (2) функциональностей и количества разветвлений  $\zeta_B$  (3) от коэффициента полимеризации  $K_p$  в процессе трехмерной поликонденсации: А – область линейного, Б – разветвленного и В – сетчатого полимера

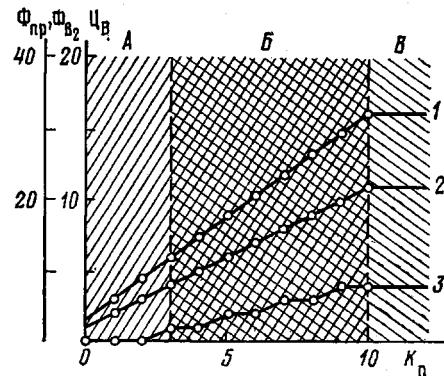


Рис. 4

Поскольку относительная функциональность является производной от практической функциональности и тесно связана с последней, мы остановимся на ее характеристике и особенностях, имеющих существенное значение для понимания процессов поликонденсации.

Относительная функциональность, обозначаемая нами как  $\Phi_0$ , представляет отношение возможной функциональности к практической

$$\Phi_0 = \frac{\Phi_{B_2}}{\Phi_{pr}} \quad (4)$$

Относительная функциональность, выражаемая формулой (4), характеризует относительную реакционноспособность функциональных групп.

Таблица 3

Изменение относительной функциональности  $\Phi_0$  в зависимости от коэффициента полимеризации  $K_p$  в случае поликонденсации, протекающей по механизму одиночного замещения при различных значениях исходной возможной функциональности  $\Phi_{B_1}$

$K_p$	Значение $\Phi_0$ при величине исходной возможной функциональности $\Phi_{B_1}$										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
1	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	15,00	20,00
2	1,50	2,25	3,00	3,75	4,50	5,25	6,00	6,75	7,50	11,25	15,00
3	1,33	2,00	2,67	3,33	4,00	4,67	5,33	6,00	6,67	10,00	13,33
4	1,25	1,88	2,50	3,13	3,75	4,38	5,00	5,63	6,25	9,38	12,50
5	1,20	1,80	2,40	3,00	3,60	4,20	4,80	5,40	6,00	9,00	12,00
6	1,17	1,75	2,33	2,92	3,50	4,08	4,67	5,25	5,83	8,75	11,67
7	1,14	1,71	2,29	2,86	3,43	4,00	4,57	5,14	5,73	8,57	11,43
8	1,13	1,69	2,25	2,81	3,38	3,94	4,50	5,06	5,63	8,44	11,25
9	1,11	1,67	2,22	2,78	3,33	3,89	4,44	5,00	5,55	8,33	11,11
10	1,10	1,65	2,20	2,75	3,30	3,85	4,40	4,95	5,50	8,25	11,00
15	1,07	1,60	2,13	2,67	3,20	3,73	4,27	4,80	5,33	8,00	10,66
20	1,05	1,58	2,10	2,63	3,15	3,68	4,20	4,73	5,25	7,88	10,50

В табл. 3 приведены значения относительной функциональности, вычисленные по уравнению (4).

Как видно из этой таблицы, относительная функциональность изменяется, понижаясь по мере роста коэффициента полимеризации образующего полимера. Аналогично влияет также и возрастание практической функциональности. В то же время увеличение разницы между возможной и практической функциональностью приводит к повышению относительной функциональности.

Зависимость относительной функциональности от коэффициента полимеризации особенно ясно видна из графика, показанного на рис. 3. Она носит своеобразный характер, резко уменьшаясь по мере увеличения молекулы образующегося олигомера и полимера, что, очевидно, связано с увеличением относительной функциональности и характеризует различие в реакционноспособности разных функциональных групп.

Практическая функциональность зависит от коэффициента полимеризации так же, как и возможная функциональность. На рис. 4 сопоставлено изменение практической функциональности с изменением возможной функциональности и разветвленностью полимера, образующегося в реакции поликонденсации. Отчетливо выделяются три этапа поликонденсации: *A*, *B* и *C*. Первый этап — образование линейного полимера, второй — образование разветвлений и третий — образование трехмера.

Таким образом, на основании рассмотренных соображений можно сделать вывод о том, что понятие о практической функциональности позволяет представить ряд закономерностей поликонденсации, зависящих от присутствия функциональных групп в исходных мономерах и образующихся олигомерах и полимерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 492.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968, с. 75.
3. Kienle R. H. Industr. and Engng Chem., 1930, v. 22, p. 590.
4. Carothers W. H. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, p. 39.
5. Эйтелис С. Г., Езренинов В. В., Кузнецов А. И. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 201.
6. Entelis S. G., Evreinov V. V., Romanov A. K., Sarynina L. I. J. Prakt. Chem., 1971, B, 313, № 3, S. 484.
7. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 42.
8. Кучанов С. И. Некоторые вопросы теории образования сетчатых полимеров. Пущино, 1981.
9. Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1571.
10. Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 5, с. 1149.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
7.VI.1983

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

#### PRACTICAL FUNCTIONALITY AS A METHOD TO CHARACTERIZE THE PROCESSES OF POLYCONDENSATION

*Korshak V. V., Korshak Yu. V.*

#### Summary

Practical functionality and its variation in the course of polycondensation, as of a method suitable for the description of some specific features of the polymer synthesis, are discussed. The distinction of chain growth via a single substitution act from the duplicating reaction common for polycondensation processes is revealed. Relative functionality, that characterizes the reactivity of monomers and oligomers and its variation as a function of the polymerization coefficient of oligomers and polymers formed, is determined. The expedience of such terms as possible, practical and relative functionality in regard to polycondensation of monomers and oligomers is demonstrated.