

УДК 541.64:542.954

**К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
м-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С ДИХЛОРАНГИДРИДОМ
 ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ**

*Кузьмин Н. И., Кулакова А. М., Факторович Н. К.,
 Жиздюк Б. И., Багров Б. М., Чеголля А. С.*

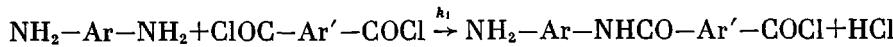
На основе изучения кинетики взаимодействия замещенных в ядре ароматических аминов с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот в DMAA в интервале температур 0–25° получено трехпараметровое уравнение перекрестной корреляции, позволяющее рассчитать константы скорости поликонденсации *м*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофталевой кислоты в DMAA. С помощью этих констант рассчитаны кривые изменения концентраций мономеров и олигомеров в ходе процесса поликонденсации. Показано, что повышение температуры приводит к относительному увеличению содержания одного из мономеров – дихлорангидрида изофталевой кислоты в реакционной смеси, что является причиной повышения полидисперсности образующегося полимера. Отмечено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Для необратимых процессов поликонденсации ММР полимеров определяется кинетическими факторами, поэтому знание констант скорости взаимодействия мономеров и олигомеров важно для целенаправленного управления процессом синтеза полимера.

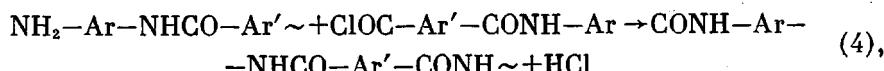
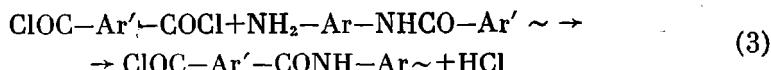
При получении многих поликонденсационных полимеров в качестве мономеров используют бифункциональные соединения с зависимыми функциональными группами [1]. Особенность начальных стадий таких поликонденсационных процессов – неподчинение принципу Флори. При этом процесс роста полимерной цепи включает несколько стадий с различными константами скорости.

Нами были изучены кинетические закономерности необратимой поликонденсации мономеров с зависимыми функциональными группами на примере получения промышленно важного полимера – поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) из *m*-фенилендиамина (МФДА) и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХАИК) в DMAA в интервале температур 0–25°. Процесс поликонденсации этих мономеров в первом приближении может быть описан следующей схемой:

(1)



(2)



где k_1 , k_2 , k_3 и k_4 – константы скорости соответствующих стадий.

Экспериментальное нахождение значений k_1 – k_4 требует определения концентраций промежуточных продуктов в любой момент времени, что

представляет не простую аналитическую задачу, а при наблюдении за ходом процесса по изменению суммарной концентрации аминогрупп, как это осуществлялось в настоящей работе, вообще невозможно. Поэтому нами для расчета констант скоростей стадий (1)–(4) процесса поликонденсации был использован метод корреляционных соотношений, плодотворно применяемый в органической химии для определения констант скоростей и изучения механизма реакций [2]. В последнее время были предприняты успешные попытки использовать этот метод для различных поликонденсационных процессов [3–5]. Метод корреляционных соотношений, основанный на принципе линейности свободных энергий, позволяет рассчитывать константы скорости взаимодействия функциональных групп в зависимости от строения реагентов, температуры, полярности растворителя. Нами было использовано трехпараметровое уравнение перекрестной корреляции

$$\lg k' = \lg k_0 + a_1 \sigma_i + a_2 \sigma_j + a_3 \tau + a_{12} \sigma_i \sigma_j + a_{13} \sigma_i \tau + a_{23} \sigma_j \tau + a_{123} \sigma_i \sigma_j \tau \quad (5)$$

(k_0 – константа скорости взаимодействия анилина с бензоилхлоридом в ДМАА при 25°; σ_i , σ_j – константы, характеризующие влияние заместителя в молекуле ариламина i и хлорангидрида j на скорость реакции; $\tau = -10^{-3}(1/T - 1/298)$ – приведенная температура), связывающее константу скорости взаимодействия аминогруппы ароматического амина с хлорангидридной группой хлорангидрида карбоновой кислоты в ДМАА k' с постоянными заместителей в обоих реагентах и температурой.

При таком подходе к процессу поликонденсации мономеры МФДА и ДХАИК рассматриваются как монофункциональные анилин и бензоилхлорид, в которых атом водорода бензольного кольца в *мета*-положении замещен на амино- (хлорангидридную) группу, а олигомеры рассматриваются соответственно как анилин и бензоилхлорид с амидной группой в *мета*-положении в качестве заместителя.

Таблица 1

Значения констант скорости k взаимодействия ариламинов с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот в ДМАА

Заместитель в молекуле хлорангидрида σ_j^*	T°	Значение k (л/моль·с) для заместителей в молекуле ариламина σ_i^*			
		<i>n</i> -CH ₃ (-0,129)	<i>M</i> -CH ₃ (-0,07)	H (0)	<i>n</i> -COOH (0,728)
<i>n</i> -CH ₃ (-0,173)	0,5	10,2	9,3	9,1	0,44
	10,5	19,8	18,5	15,1	0,60
	25,0	41,1	35,5	33,4	1,18
<i>M</i> -CH ₃ (-0,07)	0,5	29,7	28,4	17,8	0,74
	10,5	48,2	37,0	27,5	1,07
	25,0	99,6	72,5	54,4	2,07
H (0)	0,5	52,4	30,2	22,7	1,20
	10,5	82,5	42,6	33,6	1,66
	25,0	179,4	70,2	67,1	2,60
<i>m</i> -OCOCH ₃ (0,36)	0,5	–	158	190	3,55
	10,5	–	207	235	5,28
	25,0	–	312	308	9,60

* Значения σ взяты из работы [6].

Для нахождения коэффициентов уравнения (5) a_1 , a_2 , a_3 , a_{12} , a_{13} , a_{23} , a_{123} нами была изучена кинетика взаимодействия замещенных в ядре ароматических аминов с замещенными бензоилхлоридами в ДМАА. Константы скорости этих реакций при трех температурах представлены в табл. 1. При обработке данных табл. 1 на ЭВМ получен следующий результат:

$$\lg k' = 1,78 - 1,71\sigma_i + 1,85\sigma_j - 1,56\tau - 0,60\sigma_i\sigma_j + 0,57\sigma_i\tau + 2,25\sigma_j\tau - 1,30\sigma_i\sigma_j\tau \quad (6)$$

Ниже приведены значения констант σ для расчета констант скорости поликонденсации МФДА с ДХАИК.

Заместитель	$3-\text{NH}_2$	$3-\text{COCl}$	$3-\text{NH}-\text{CO}-\text{Ar}$	$3-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}$
σ	-0,14 [2]	0,58 [7]	0,21 [3]	0,40 [8]

Подставляя в уравнение (6) значения констант σ для соответствующих заместителей, приведенные выше, можно рассчитать константы скорости взаимодействия первых и вторых (после того, как первые прореагировали) функциональных групп в молекуле диамина и дихлорангидрида при разных температурах. После чего, учитывая, что мономеры могут реагировать друг с другом и с олигомерами по любой из двух функциональных групп, константы скорости стадий поликонденсации (1)–(4) легко находят через соответствующие константы скорости взаимодействия функциональных

Таблица 2

Значения констант скорости k , кажущихся энергий активации E и логарифмов предэкспонента $\lg k_0$ в уравнении Аррениуса стадий поликонденсации МФДА с ДХАИК в ДМАА

Константа	Значения констант, л/моль·с			E , кДж/моль	$\lg k_0$
	0,5°	10,5°	25,0°		
k_1	4725	5055	5540	4,69	4,56
k_2	783	954	1242	12,43	5,27
k_3	430	469	527	5,74	3,73
k_4	82	100	129	12,38	4,29

групп: $4k_1' = k_1$, $2k_2' = k_2$, $2k_3' = k_3$, $k_4' = k_4$. Значения констант скорости поликонденсации приведены в табл. 2. Все стадии поликонденсации МФДА с ДХАИК в ДМАА протекают с высокими скоростями и относительно небольшими кажущимися энергиями активации, причем скорость взаимодействия мономеров k_1 значительно превышает скорость взаимодействия олигомеров k_4 .

На основе значений констант скоростей реакций (1)–(4) с помощью ЭВМ были рассчитаны кинетические кривые поликонденсации.

На рис. 1 представлена зависимость суммарной концентрации аминогрупп от времени, рассчитанная по значениям констант скорости k_1 – k_4 (табл. 2) и экспериментальные значения их концентрации (в виде точек), полученные в одном из опытов. Как видно, экспериментальные и расчетные данные находятся в хорошем соответствии, что позволяет использовать рассчитанные значения констант скорости поликонденсации как основу для создания математической модели процесса получения ПФИА.

На рис. 2 приведено изменение концентраций МФДА, ДХАИК и олигомеров во время процесса, рассчитанные для начальных концентраций мономеров, используемых при получении полимера в реальных условиях. Как видно, концентрация ДХАИК в растворе остается относительно высокой до сравнительно глубоких степеней превращения по функциональным группам (при степени превращения по функциональным группам 80% содержание ДХАИК в растворе составляет $\sim 2\%$), тогда как другой мономер – МФДА практически исчезает на ранних стадиях процесса. Изменение концентрации ДХАИК в реакционном растворе с увеличением температуры удобно проследить по графику зависимости степени превращения ДХАИК x_m от глубины превращения по функциональным группам x , который представлен на рис. 3¹.

Как показали расчеты, с увеличением температуры относительная концентрация ДХАИК растет и при 80° он сохраняется в растворе почти до полного исчезновения функциональных групп (рис. 3). Объяснение такому явлению следует искать в относительной реакционной способности функциональных групп мономеров.

¹ В момент смешения реагентов за счет тепловыделения реакционная масса может разогреваться до $\sim 80^\circ$ даже при интенсивном охлаждении реактора. Константы скорости при 80° получены расчетом по зависимостям Аррениуса для соответствующих стадий.

Из данных табл. 2 можно сделать вывод о том, что скорость взаимодействия ДХАИК со второй аминогруппой МФДА значительно меньше, чем с первой ($k_1/k_3=10,5$ при 25°), в то время как активность МФДА в реакции со второй хлорангидридной группой по сравнению с первой понижается менее заметно ($k_1/k_2=4,4$). Причем, если относительная реакционная способность МФДА уменьшается более чем в 2 раза при повышении температуры процесса до 80° , то отношение k_1/k_3 при этом практически не меняется, что следует из приведенных в табл. 2 значений кажущихся энергий

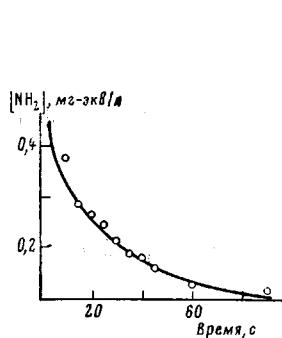


Рис. 1

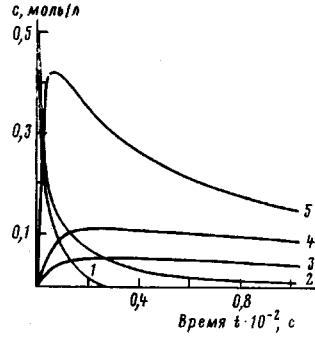


Рис. 2

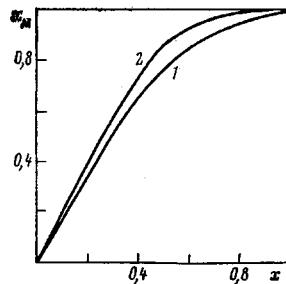


Рис. 3

Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошная кривая) значения концентрации аминогрупп в процессе поликонденсации МФДА с ДХАИК в ДМАА ($c_0=1,0$ мг-экв/л; $0,5^\circ$)

Рис. 2. Изменение концентраций МФДА (1), ДХАИК (2), олигомеров с двумя концевыми группами COCl (3), NH_2 (4) и олигомеров с концевыми группами NH_2 - и COCl (5) в процессе поликонденсации МФДА с ДХАИК в ДМАА при 25° ($c_0=0,5$ моль/л)

Рис. 3. Взаимосвязь между глубиной превращения по мономеру (ДХАИК) x_m и глубиной превращения по функциональным группам x в процессе поликонденсации МФДА с ДХАИК в ДМАА при 80 (1) и $0,5$ (2)

активации стадий поликонденсационного процесса. Такой характер изменения констант скорости стадий поликонденсации приводит к уменьшению скорости расходования ДХАИК относительно МФДА при повышенных температурах и соответственно к увеличению доли ДХАИК в реакционном растворе при высоких температурах.

Присутствие в реакционном растворе ДХАИК до глубоких степеней превращения при повышении температуры синтеза должно привести к увеличению доли низкомолекулярных фракций за счет побочных реакций ДХАИК с растворителем и примесями. Действительно, было показано, что полидисперсность ПФИА с ростом температуры синтеза увеличивается [9].

В работе были использованы МФДА марки ч.д.а. перегнанный (ГОСТ 58-26-78); ДХАИК (ТУ 6-01-809-73); ДМАА с содержанием воды не более 0,05% (ТУ 6-09-537-80).

Указанные в табл. 1 ариламины очищали, как описано в работе [10]; хлорангидриды были получены из соответствующих карбоновых кислот и хлористого тиопнила и очищены по методике [11].

Методика проведения кинетического опыта описана ранее [10]. Ошибка в определении констант скорости взаимодействия ариламинов с хлорангидридами карбоновых кислот в ДМАА (табл. 1) не превышала $\pm 5\%$. Статистические характеристики уравнения (6) определены методом математической статистики по числу экспериментальных точек ($N=45$) и составили: среднеквадратичное отклонение $S=0,118$, коэффициент множественной корреляции $R=0,93$.

ЛИТЕРАТУРА

- Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 24.
- Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 35.
- Куцицын Л. В., Соколов Л. Б., Гитис С. С. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 5, с. 1093.

4. Соколов Л. Б., Курицын Л. В., Федотов Ю. А., Бобко Л. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 606.
5. Mikitaev A. K. Acta Polymerika, 1981, B. 32, № 8, S. 452.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 172.
7. Gohlke U., Reinisch G. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 11, S. 680.
8. Курицын Л. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Иваново: Ивановский химико-технол. ин-т, 1975, 53 с.
9. Некрасов И. К., Павлов А. С., Хабарова К. Г., Жиздюк Б. И., Краснов Е. П. Хим. волокна, 1979, № 6, с. 21.
10. Кузьмин Н. И., Кабакова Н. И., Жиздюк Б. И., Чеголя А. С. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, № 11, с. 2394.
11. Органикум. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 103.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
6.VIII.1983

**ON CALCULATION OF RATE CONSTANTS FOR POLYCONDENSATION
OF *m*-PHENYLENDIAMINE WITH ISOPHTHALIC ACID DICHLORIDE
IN N,N-DIMETHYLACETAMIDE**

*Kuz'min N. I., Kulakova A. M., Faktorovich N. K., Zhizdyuk B. I.,
Bagrov B. M., Chegolya A. S.*

S u m m a r y

From the data on kinetics of interaction of aromatic amines substituted in the ring with chlorides of aromatic carboxylic acids in DMAA in the 0-25° temperature range the three-parametric equation of cross-correlation has been obtained permitting to calculate the rate constants of polycondensation of *m*-phenylenediamine with dichloride of isophthalic acid in DMAA. With these constants the curves of the change of concentrations of monomers and oligomers during polycondensation were calculated. An increase of temperature results in the relative increase of content of isophthalic dichloride in reaction mixture and therefore in increase of polymolecularity of the formed polymer. The good coincidence of calculated and experimental data was marked.