

УДК 541.64:542.954

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРОБРАЗОВАНИЯ

Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В.

Обзор

В обзоре систематизированы и обобщены основные причины и условия изменения реакционной способности функциональных групп макромолекул с увеличением длины цепи. Основное внимание уделено поликонденсационным процессам синтеза полимеров. Показано, что нарушение принципа неизменной активности функциональных групп может быть связано с действием физических (эффект исключенного объема, диффузионный контроль) и химических (эффект дальнего порядка) факторов.

Одной из фундаментальных проблем полимерной химии является вопрос о реакционной способности макромолекул, ее изменении с ростом длины цепи и при варьировании условий синтеза.

До недавнего времени основным положением, определяющим активность макромолекул в реакциях полимеробразования, оставался принцип равной реакционной способности, выдвинутый Флори в конце тридцатых годов [1, 2]. Безусловно, этот принцип облегчает кинетические расчеты полимерных реакций и ММР образующихся полимеров. Вопрос в том, является ли он всеобщим или только частным случаем, описывающим поведение макромолекул.

Исследования последних 10–15 лет показали, что как в полимеризации, так и в поликонденсации реакционная способность функциональных групп подчиняется другим закономерностям, и это поставило под сомнение всеобщность принципа равной реакционной способности. Особое значение данная проблема приобретает в поликонденсационных процессах, где в большинстве случаев после исчерпания мономеров на первых стадиях реакции формирование макромолекул происходит за счет взаимодействия концевых групп образовавшихся олигомеров и полимеров [3, 4].

Задача настоящего обзора – обобщение и систематизация наиболее важных факторов, влияющих на реакционную способность функциональных групп макромолекул.

Эффект ближнего порядка. На первых стадиях процессов полимеробразования изменение активности концевых групп коротких полимерных цепочек связано с эффектом замещения (эффектом ближнего порядка), обусловленным действием электронных или стерических факторов. Особенно наглядно действие эффекта замещения проявляется в случае поликонденсации, когда активность второй группы k_2 мономера изменяется при вступлении в реакцию первой k_1 . Если отношение констант скоростей k_1/k_2 велико, это равносильно введению в систему малореакционноспособного соединения.

Большой интерес представляет случай, когда $k_1/k_2 < 1$, т. е. активность второй группы больше, чем у первой [5]. Для таких мономеров возможно получение полимера с большим молекулярным весом при малой глубине превращения и даже неэквивалентном соотношении мономеров [6]. Однако в подавляющем большинстве экспериментальных работ по данной проблеме авторы отмечали уменьшение активности второй группы мономера при вступлении в реакцию первой, и во всех случаях этот эффект

быстро исчезает при увеличении расстояния между функциональными группами на два — три звена [7–14].

Особый интерес представляют работы, содержащие помимо экспериментальных результатов теоретические разработки поликонденсационных процессов с участием мономеров с зависимыми функциональными группами [5, 14–25].

Кучанов и Письмен [16, 17] теоретически рассчитали ММР продуктов гетерополиконденсации, когда один из мономеров имеет зависимые группы, а второй — независимые.

В работе [18] использован корреляционный анализ для прогнозирования кинетики начальной стадии поликонденсации ароматических диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот.

При исследовании кинетики реакций образования полифениленоксидсульфона получено хорошее соответствие результатов теоретически выведенных четырехпараметровых кинетических уравнений и экспериментальных величин [19].

Все представленные выше работы посвящены изучению эффекта ближнего порядка в поликонденсационных процессах, однако не менее, а даже более важная задача современной полимерной науки заключается в разработке методов оценки реакционноспособности не только мономеров, но и олигомеров и полимеров в реальных системах.

По мере накопления экспериментальных результатов появилась возможность установить и систематизировать основные причины, влияющие на реакционную способность макромолекул. В 1977 г. Платэ, Литманович и Ноа [26] обобщили имеющиеся в литературе данные по этому вопросу. Появившиеся в последующем новые экспериментальные и теоретические результаты позволяют расширить и углубить развиваемые авторами представления о макромолекулярных реакциях. Основными факторами, изменяющими активность функциональных групп с ростом длины цепи, являются: 1) эффекты, связанные с цепочным строением макромолекул (на примере полидиенов); 2) концентрационные эффекты — изменение локальной концентрации реагирующих групп в клубке макромолекулы относительно средней концентрации в объеме; 3) надмолекулярные эффекты — склонность к агрегации и структурообразованию; 4) изменение реакционной способности функциональных групп под влиянием соседних звеньев (эффект соседа); 5) конформационные эффекты, связанные с изменением формы макромолекулы в ходе реакции.

Влияние цепочного строения макромолекул. Зависимость реакционной способности активного центра от цепочного состояния реагента наглядно иллюстрируют результаты работы [27], где при изучении реакции полизопрена и изопентена с тиогликолевой кислотой обнаружено различие в реакционной способности двойной связи в полимере и его низкомолекулярном аналоге. По мнению авторов, причина этого эффекта заключается в электронном взаимодействии двойных связей вдоль цепи в полиеновых системах, приводящем к большей делокализации π-электронов и, как следствие, к понижению реакционной способности двойной связи при переходе к полимеру.

Концентрационные эффекты. Влияние концентрационных эффектов на скорость реакции хорошо иллюстрируют реакции полизелектролитов [28, 29, 34]. Кабановым с сотр. [30–34] показано, что локальное окружение в макромолекулах полизелектролитов существенно изменяет основные и нуклеофильные свойства функциональных групп полимеров. В частности, понижение основности меркаптогрупп и других групп, введенных в состав поли-4-винилпиридина, обусловленное влиянием пиридиниевых катионов цепи, и концентрирование субстрата вблизи реакционноспособных групп полимера увеличивают активность последних по сравнению с реакционной способностью низкомолекулярных аналогов.

Концентрационные эффекты также сказываются в реакциях с участием полимерных катализаторов. Если катализаторы обладают повышенным средством к тому или иному субстрату и способны экстрагировать его из реакционной среды, то локальная концентрация субстрата в зоне

реакции возрастает, что в свою очередь приводит к увеличению скорости реакции [35].

Надмолекулярные эффекты. Такие эффекты ярко проявляются в структурно-регулярных олигомерах, способных к созданию упорядоченных жидкокристаллических областей, скорость реакции в которых существенно возрастает [36, 37].

Берлинским с сотр. [38, 39] показано влияние надмолекулярного эффекта на кинетику полимеризации олигоалкиленгликольакрилатов и его аналогов. В случае кинетически выгодного расположения реакционно-способных групп в ассоциатах с ростом длины макромолекулы, т. е. с увеличением межмолекулярного взаимодействия и прочности ассоциатов, наблюдается повышение начальных скоростей реакции.

Надмолекулярные эффекты являются одной из причин несоблюдения принципа равной реакционной способности в твердофазных процессах получения полимеров. Существенное (до $\sim 10^4$ раз) понижение констант скорости полимеризационных реакций в твердых полимерах по сравнению с жидкой фазой в большинстве случаев вызвано увеличением энергии активации и уменьшением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса [40].

Авторы этой работы неоднократно подтверждают, что отмеченное уменьшение констант скорости ни в коей мере не связано с диффузионными затруднениями. В некоторых случаях (например, для реакций феноксильных радикалов с полимерными гидроперекисями и нитроксильных радикалов с фенолами) константы скорости встреч реагентов, оцененные из коэффициентов диффузии соответствующих низкомолекулярных веществ, на пять – десять порядков превышают экспериментальные константы.

Эффект соседа. Конформационные превращения в цепи полимера могут обусловливать такое расположение соседних звеньев, когда они оказывают непосредственное взаимное влияние на реакционную способность функциональной группы. Платэ, Литманович и др. [41–44], используя математическое моделирование методом Монте-Карло, вывели кинетические уравнения для полимераналогичных реакций, разработали методы расчета композиционной неоднородности продуктов.

Метод, облегчающий эти расчеты на ЭВМ, предложили Кучанов и Брун [45, 46]. Теоретическому и экспериментальному изучению эффекта соседа посвящены работы Моравца с сотр. [47–50].

В настоящем обзоре нет необходимости подробно рассматривать влияние эффекта соседа, специфичного для полимераналогичных реакций. Всестороннее обобщение теоретического и экспериментального материала по этому вопросу можно найти в монографии [26], где проанализировано также влияние других факторов, определяющих реакционную способность активных групп макромолекул.

Конформационные эффекты. Влияние конформации макромолекулы на активность функциональных групп, присоединенных к ее концам или расположенных по цепи, наиболее ярко проявляется в полимераналогичных превращениях и поликонденсационных процессах, а именно в реакциях полимера с низкомолекулярными соединениями, а также при внутримолекулярном взаимодействии реагирующих и катализирующих групп, и, наконец, при взаимодействии двух полимерных клубков в растворе.

Теоретическое рассмотрение кинетики внутримолекулярной реакции функциональных групп одной и той же макромолекулы проведено в работах Моравца с сотр. [51, 52]. Константу скорости внутримолекулярной реакции авторы представили через вероятность встречи реагирующей и катализирующей групп, которая в свою очередь является функцией расстояния между ними. Сисидо [53–55] при изучении внутримолекулярной реакции концевых групп макромолекул пришел к подобным результатам. Однако помимо подтверждения выводов Моравца об уменьшении скорости внутримолекулярной реакции с увеличением длины цепи, автор работ [53–55] показал, что зависимость скорости этой реакции от длины

цепи определяется изменением энталпии активации образования циклической структуры.

Когда взаимодействию двух функциональных групп, присоединенных к одной макромолекуле, соответствует низкая энергия активации, скорость реакции контролируется не статистической вероятностью циклических конформаций, а скоростью диффузии фрагментов макромолекулы на встречу друг другу. Теория таких процессов впервые сформулирована Виленски и Фиксманом [56], позже Сунагавой и Дои [57]. Указанные работы подтвердили, что константа скорости внутримолекулярной диффузионно-контролируемой реакции групп, присоединенных к концам гибкой цепи, должна быть обратно пропорциональна квадрату длины цепи.

В исследованиях по взаимодействию двух макромолекулярных клубков в растворе можно выделить несколько тенденций или направлений. Каждое из них в той или иной степени теоретически обосновано, частично подтверждено экспериментальными результатами, но в своих выводах они нередко противоположны друг другу.

Морони и Шульц [58] рассматривали макромолекулярные клубки как полностью проницаемые, объемы которых могут перекрываться. Вероятность встречи данных клубков основана на величинах относительного объема и не связана со степенью скручивания макромолекул. Применение такого упрощенного подхода, имеющего множество ограничений, к макромолекулярным реакциям в реальных условиях весьма проблематично.

Другое направление связано с влиянием эффекта кинетически исключенного объема на реакционную способность активных групп макромолекул [59–63]. В соответствии с этими работами, в хороших растворителях при случайных сближениях двух макромолекул участки одной из них препятствуют участкам другой проникать в занимаемую ими область раствора. Чем сильнее термодинамическое взаимодействие полимера с растворителем (хороший растворитель), тем больше «набухает» макромолекула и, следовательно, больше величина исключенного объема. Чем больше исключенный объем, тем труднее взаимное проникновение двух клубков макромолекул, необходимое для взаимодействия их реакционноспособных групп, и тем менее вероятно протекание реакции между этими группами. С увеличением длины цепи макромолекулы возрастает эффект исключенного объема и соответственно уменьшается реакционная способность активных групп данной макромолекулы.

Моравцом с сотр. [59] предложено две модели взаимодействия групп, принадлежащих разным полимерным клубкам. Первая модель предполагает, что клубок макромолекулы имеет идеальную сферическую форму с одинаковой плотностью упаковки сегментов цепи по всему объему, что выражается в увеличении свободной энергии системы. Вторая модель основана на теории стационарных перемещений, согласно которой происходит уменьшение энтропии конформационных превращений при взаимном переплетении двух линейных цепей макромолекул.

Для указанных моделей Моравец вывел соответствующие уравнения, позволяющие рассчитать отношение констант скоростей реакций полимера и его низкомолекулярного аналога. Позднее подобные теоретические расчеты сделаны Хохловым и др. [64–66]; согласно этим данным и теоретическим расчетам Моравца, ожидаемая константа скорости второго порядка для реакции между концевыми группами полимера в хорошем растворителе должна уменьшаться пропорционально степени полимеризации. При достаточно большом числе звеньев зависимость быстро нивелируется.

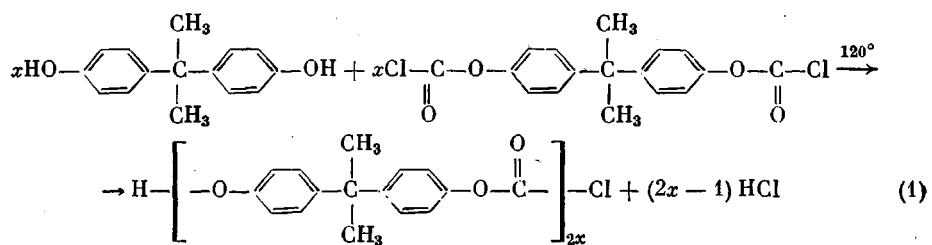
Теоретические результаты, по мнению самих авторов, могут быть проверены только путем тщательнейшего эксперимента. Экспериментальные трудности здесь связаны с выявлением эффекта исключенного объема, так сказать в чистом виде, что сделать удается не всегда [67, 68]. Все эксперименты, во-первых, необходимо проводить на полимерах с узким ММР и, во-вторых, только в разбавленном растворе. При увеличении концентрации полимера проявление эффекта исключенного объема обнаружить невозможно [69, 70].

Вполне удовлетворительную корреляцию экспериментальных данных с расчетными получил Уорсфолд [69–72] при исследовании взаимодействия гидроксильных и хлорангидридных групп, присоединенных к цепям полистирола и полизопрена в разбавленных растворах бензола при добавлении в качестве катализатора пиридина. В соответствии с теорией [73] проявление эффекта исключенного объема сказывалось в большей степени на реакционной способности групп, расположенных по цепи, чем на концевых группах.

В ряде случаев при попытке изучения эффекта исключенного объема авторам не удалось обнаружить его проявление [74–76]. Тот факт, что на тех же или подобных полимерных объектах в одних реакционных условиях наблюдается влияние эффекта исключенного объема на активность макромолекул, а в других реакциях этого установить не удается, свидетельствует об одновременном действии взаимокомпенсирующих факторов.

Выводы теории эффекта исключенного объема не согласуются с позицией ряда авторов [77–82], считающих, что определяющее влияние на реакционную способность макромолекулы оказывает степень ее свернутости в растворе. С ростом макромолекулы доступность реагирующих групп уменьшается. То же происходит при увеличении плотности клубка в θ -растворителях. Обратный результат дает теория эффекта исключенного объема, в соответствии с которой в θ -растворителях величина исключенного объема приближается к нулю и нет зависимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи полимера.

При изучении кинетики неравновесной поликонденсации образования поликарбонатов в бинарных смесях растворителей (нитробензол — *n*-дихлорбензол и нитробензол — декалин) Турска и Демс [77–82] обнаружили уменьшение значений константы скорости поликонденсации с ростом длины образующихся макромолекул



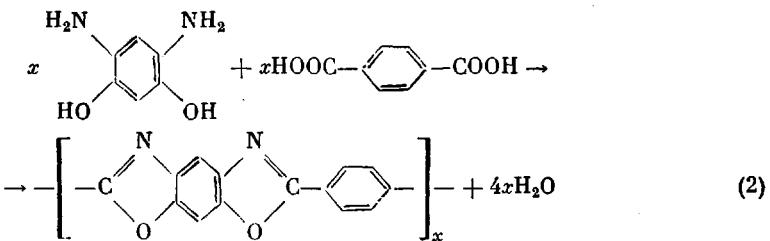
Авторы объясняют этот эффект тем, что при высоких степенях конверсии, когда рост полимерной цепи происходит практически только в результате взаимодействия между функциональными группами уже образовавшихся макромолекул, константа скорости зависит от доступности реагирующих групп, а ход реакции контролируется диффузией реакционного конца макромолекулы внутрь клубка другой макромолекулы. Использование бинарных смесей нитробензола ($\epsilon=39,5$) и *n*-дихлорбензола ($\epsilon=0$), являющихся хорошими растворителями для поликарбонатов, и плохого растворителя декалина ($\epsilon=0$) позволило авторам рассмотреть влияние полярности и термодинамического качества растворителя на кинетику исследуемого процесса. На примере реакции между узкими фракциями поликарбонатов разной молекулярной массы и низкомолекулярными монофункциональными соединениями авторы указанных работ установили, что в θ -условиях (нитробензол : декалин = 1 : 1 по объему) значение константы скорости реакции узкой фракции ($M_n=6140$) с концевыми OH-группами с фенилхлорформиатом соответствует значению константы скорости ранее изученной реакции поликонденсации и на порядок ниже константы скорости реакции фенола с фенилхлорформиатом [79, 80]. Значение константы скорости в хорошем растворителе уменьшается с ростом молекулярной массы полимера и с ухудшением термодинамических свойств растворителя. Это позволило предположить, что существует прямая связь между константой скорости и плотностью сегмента в макромолекулярном клубке.

Однако, на наш взгляд, диффузионный контроль в реакции олигомер — низкомолекулярное соединение в гомогенном растворе маловероятен, поскольку значение средней плотности звеньев в клубке очень мало, и их влияние на диффузию мономера не может вызывать столь значительного замедления реакции. Известно, что диффузионный контроль реакции в гомогенном растворе возможен при значении коэффициента взаимной диффузии D реагирующих групп меньше $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ [83]. Поскольку для реакции мономера с олигомером величина D определяется диффузией более подвижного мономера (10^{-5} — $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), ослабление диффузии мономера в клубке олигомера на девять-девятнадцать порядков представляется неальным. В случае же взаимодействия полимера с полимером диффузионное торможение реакции возможно. Теория этого вопроса рассмотрена в работах [73, 84—86].

Наряду с Турской и Демсом ряд авторов считает, что именно диффузионный контроль обусловливает уменьшение константы скорости поликонденсации с ростом длины макромолекулы.

Так, по мнению Вейскопфа и Мейерхоффа [87], уменьшение доступности концевых групп с увеличением длины цепи макромолекул является причиной уменьшения константы скорости полиамидирования дифенилтерефталата и триметилгексаметилдиамина в растворе ДМСО при 90° .

Интересным случаем проявления диффузионного контроля реакции является поликонденсация 1,3-диамино-4,6-дигидроксибензола с терефталевой кислотой в растворе полифосфорной кислоты [88]. Исследование зависимости молекулярной массы и ММР образующегося жесткоцепного полибензоксазола от величины конверсии показало, что скорость поликонденсации резко уменьшается с ростом длины полимерной цепи



Причиной этого авторы считают жесткоцепное строение образующихся макромолекул, затрудняющее доступ реагентов к реакционным группам за счет малого числа возможных конформаций. Реакция в данном случае контролируется диффузией не сегментов, а целых макромолекул.

Наряду с работами, в которых диффузионный контроль поликонденсации рассматривали как основной фактор, обуславливающий влияние длины цепи на активность макромолекул, получила распространение и другая точка зрения, согласно которой преобладающее влияние на кинетику процессов полимеробразования, в том числе на поликонденсацию, оказывает так называемый химический фактор, связанный с взаимодействием фрагментов полимерной цепи или ее боковых групп с реакционноспособной функциональной группой.

Работы Энтелиса и др. [89—95] хорошо иллюстрируют эту позицию. При исследовании кинетики реакций концевых OH-групп полиалкиленгликолей с изоцианатами авторы установили, что с ростом длины макромолекул наблюдается увеличение, уменьшение или постоянство константы скорости реакции. Энтелис с сотр. впервые попытались связать активность OH-групп полиалкиленгликолей с их способностью к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей с атомами кислорода основной цепи, которая определяется конформационным набором макромолекулы и зависит от ее длины и гибкости.

Так, экстремальный характер скорости реакции от молекулярной массы полизэфира, установленный при изучении активности концевых гидроксильных групп полиэтиленгликолей в реакции с α -нафтилизоцианатом в среде диэтилового эфира тетраэтиленгликоля (рис. 1), с одной стороны, объясняют конформационными особенностями макромолекул, а с

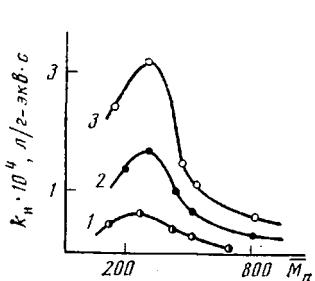


Рис. 1

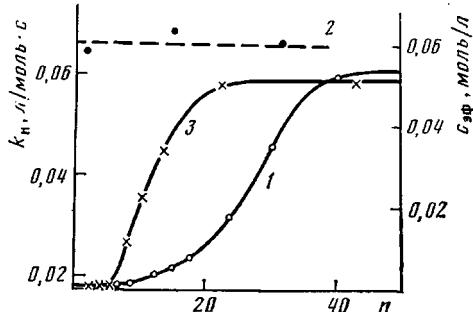


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость константы скорости образования уретанов от молекулярной массы полиэфиров при взаимодействии α -нафтилизоцианата с полиэтиленгликолем в растворе дистиллового эфира тетраэтиленгликоля: 1 – 26, 2 – 40, 3 – 50° [94]

Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости бензоилирования олигоарилатов от степени полимеризации в отсутствие добавок (1) и в присутствии 0,24 моль/л дibenzoата фенолфталеина (2). 3 – теоретическая зависимость эффективной локальной концентрации сложноэфирных групп от n [111]

другой – межмолекулярной автоассоциацией гидроксильных групп [94]. Поскольку молекулярная структура полиэтиленгликоля представляет собой спираль, образованную звеньями в *транс*- и *гош*-конформациях, а гидроксильные группы более склонны к образованию внутримолекулярной водородной связи именно в *гош*-конформации, при определенном числе звеньев в цепи соотношение последней конформации будет преобладающим и, следовательно, активность такого полиэтиленгликоля будет большей, так как внутримолекулярные водородные связи способствуют реакции уретанобразования. В ряду полиэтиленгликолов тетраэтиленгликоль имеет наибольшую склонность к образованию внутримолекулярной водородной связи, поэтому его гидроксильные группы в меньшей мере сольватированы тетрагликом, что находит свое выражение в больших значениях констант скорости. Уменьшение наблюдаемой константы скорости реакции с ростом длины цепи олигомера, по мнению авторов, связано с уменьшением доли межмолекулярных ассоциатов концевых гидроксильных групп ($\sim \text{OH} \dots \text{O} \sim$, более активных в реакции с изоцианатами).

Н

В 1982–1984 гг. Батурина и др. [96–98] при исследовании реакций *m*-хлорфенилизоцианата с олигобутадиенолами и олигобутадиендиолами показали, что на скорость реакции решающее влияние оказывает не только автоассоциация OH-групп, но и их взаимодействие с π -электронами двойных связей фрагментов цепи. Подобное взаимодействие ослабляет реакционную способность концевых гидроксильных групп.

Результаты описанных выше исследований позволяют выявить лишь зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от длины цепи полимера, не давая количественной информации об активности отдельных форм водородных комплексов концевых OH-групп [89–98].

Липатовой с сотр. [99–102] впервые сделана попытка количественно определить все типы водородных связей в растворах полиэтилен- и полипропиленгликолов и сопоставить относительные доли каждой формы связанный OH-группы с константами скорости этих фракций в реакции с изоцианатами. Результаты исследований [99–102] согласуются с данными Энтелиса о большей активности автоассоциированных гидроксильных групп. Также обнаружена наибольшая активность OH-групп, связанных в пятичленный цикл с эфирным кислородом фрагмента цепи. Непосредственное изучение кинетики реакции образования полиуретанов подтвердило вывод о том, что причиной уменьшения значений константы скорости реакции с ростом длины цепи олигомера является уменьшение доли пятичленных циклов и автоассоциированных концевых OH-групп [102].

Полное количественное исследование всех типов водородных связей в растворах полиэтиленгликоля выполнено Кабановым, Топчиевой, Филип-

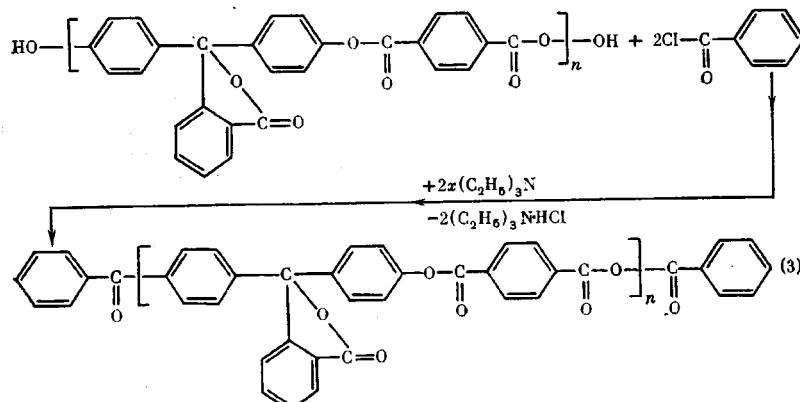
повой и Кучановым [103–105]. Эти авторы выделили все формы Н-комплексов полиэтиленгликоля в CCl_4 , определили их доли в зависимости от молекулярной массы полимера и его концентрации и сделали попытку связать полученные результаты с реакционной способностью полиэтиленгликоля.

Нарушение принципа равной реакционной способности в реакции уретанообразования отмечено в работе [106], где в качестве олигомеров использовали полиорганосилоксаны с концевыми изоцианатными группами. В результате кинетических исследований, проводимых в растворе диоксана или ДМФА, обнаружено уменьшение константы скорости реакции гликолей с олигосилоксантами при увеличении молекулярной массы последних.

Авторы объясняют эти явления уменьшением доступности концевой группы в клубке макромолекулы с увеличением длины цепи последней. Однако можно представить, что и в данном случае причина нарушения принципа неизменной активности связана с действием химического фактора, а именно с сольватацией концевых изоцианатных групп олигомеров силоксановыми фрагментами цепи.

С этих позиций Казанский, Энтелис и др. [107–109] объясняют увеличение константы скорости анионной полимеризации алкиленоксидов. Наблюдаемый кинетический эффект ускорения реакции, составляющий около четырех порядков, обусловлен, по мнению авторов, созданием сольватной оболочки из первых звеньев цепи вокруг концевой ионной пары и взаимодействием с нею атомов кислорода полиоксиэтиленовой цепи. Сопоставление кинетических результатов [107] с данными изучения комплексообразования ионов щелочных металлов с фрагментами цепи ПЭГ методами ЯМР-спектроскопии, кондуктометрии и вискозиметрии, позволило количественно оценить эффект сольватации концевой ионной пары фрагментами растущей полиоксиэтиленовой цепи [108, 109].

Эффект дальнего порядка. В 1981 г. Коршаком и сотр. [110, 111] впервые экспериментально установлено и сформулировано положение об эффекте дальнего порядка, как основном химическом факторе, определяющем реакционную способность концевых групп макромолекул в поликонденсации. Суть эффекта состоит в том, что на активность концевой группы влияют фрагменты, расположенные сравнительно далеко от нее по цепи, но за счет свернутости макромолекулы находящиеся на малом расстоянии в пространстве. В основу этого представления положены результаты исследования кинетики взаимодействия концевых OH-групп олиготерефталатов фенолфталеина с хлорангидридами в присутствии триэтиламина



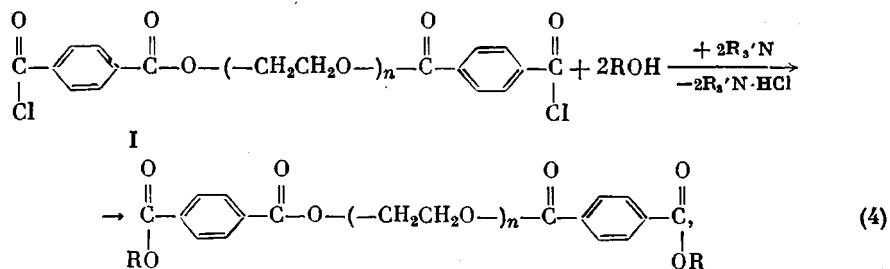
где $n=1-50$.

Кинетические исследования проводили в θ -условиях — разбавленных растворах в ТГФ при 19°. Установлено, что активность концевых гидроксильных групп в гомологическом ряду олигоарилатов изменяется по сложному закону. Константа скорости сохраняет постоянную величину для

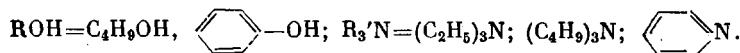
олигомеров со степенью полимеризации ниже 10, а затем возрастает, достигая предельного значения при степени полимеризации 40 (рис. 2). Причиной нарушения принципа равной реакционной способности, по мнению авторов, является эффект дальнего порядка — взаимодействие сложно-эфирных фрагментов цепи с ее концевыми OH-группами. Для доказательства данного положения теоретически рассчитана эффективная локальная концентрация c_{eff} сложноэфирных групп фрагментов цепи олигоарилатов различной молекулярной массы вблизи концевой OH-группы. Симбатный характер теоретической и экспериментальной кривых свидетельствует в пользу сделанного предположения. Дополнительным подтверждением этого представления служат результаты исследования кинетики реакции в присутствии добавок дibenзоата фенолфталеина, являющегося моделью элементарного звена олигоарилата. Возрастание константы скорости пропорционально концентрации вводимой модели также подтверждает предположение об ускоряющем влиянии сложноэфирных групп, сольватирующих концевые группы. Добавление дibenзоата фенолфталеина в концентрациях, существенно превышающих c_{eff} , приводит к тому, что микрокружение концевых групп состоит в основном из сложноэфирных фрагментов модельного соединения, и константы скорости бензоилирования перестают зависеть от длины цепи олигомеров (рис. 2).

Следует уточнить, в чем, с нашей точки зрения, проявляется химическая сторона эффекта дальнего порядка. Само по себе явление скручивания макромолекулы за счет конформационных переходов и увеличение концентрации фрагментов цепи в окрестности функциональной группы является чисто физическим процессом, который можно количественно охарактеризовать с помощью величины эффективной локальной концентрации. Однако этот физический процесс приводит к увеличению вероятности взаимодействия функциональной группы с фрагментом, расположенным далеко от нее по цепи. Такого рода взаимодействие (водородная, ионная, донорно-акцепторная связь и т. д.) имеет химическую природу и, поскольку именно оно является причиной изменения активности концевой группы, эффект дальнего порядка можно рассматривать как химический фактор.

Результаты последующих работ Коршака с сотр. [112, 113] показали, что реакционная способность концевых групп макромолекул определяется конкуренцией сольватирующей способности фрагментов цепи и растворителя. Так, при исследовании кинетики реакции концевых ароматических хлорангидридных групп полиэтиленоксидов общей формулы I с *n*-бутиловым спиртом и фенолом в присутствии третичных аминов в дихлорэтане и бензole обнаружено значительное уменьшение наблюдаемой константы скорости реакции k_a с увеличением числа этиленоксидных фрагментов цепи (рис. 3, кривые 1, 2).



где $n=1; 3; 6,4; 13; 22,3; 45; 68$.



Установлено, что первая стадия реакции, протекающей по нуклеофильному механизму катализа [114], т. е. через образование ациламмониевого комплекса (AAK^+), в случае олигомеров I с $n=45$ и 68 представ-

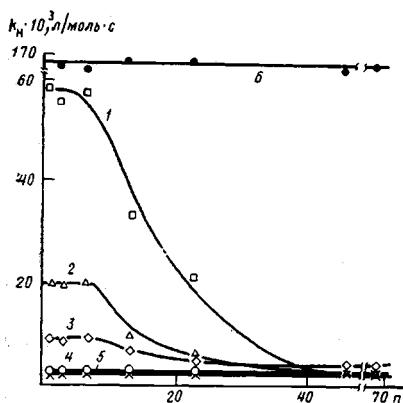
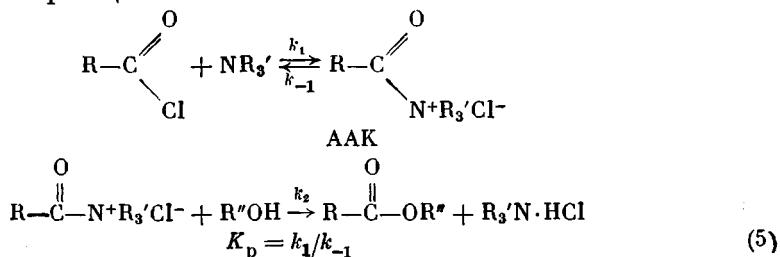


Рис. 3

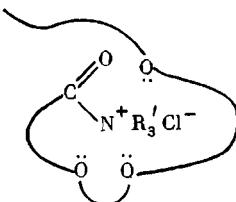
Рис. 3. Результаты кинетических исследований реакции дихлорангидридов I с *n*-бутиловым спиртом в присутствии триэтиламина при 25°. Растворители: 1 – дихлорэтан, 2 – бензол, 3 – хлороформ, 4 – диглигм, 5 – ТГФ, 6 – пиридин (реакцию проводили без добавления тритиламина) [113]

Рис. 4. Теоретическая зависимость эффективной локальной концентрации фрагментов цепи ПЭГ (1) [105] и экспериментальная кривая зависимости k_h реакции дихлорангидридов I с *n*-бутиловым спиртом в дихлорэтане от числа этиленоксидных фрагментов (2) [113]

ляет собой неравновесный процесс, в то время как реакция низкомолекулярных дихлорангидридов I с $n=1$; 3 и 6, 4 с третичными аминами является равновесной реакцией



Причина столь значительного увеличения константы равновесия первой стадии реакции, а в конечном счете уменьшения наблюдаемой константы скорости, связана с проявлением эффекта дальнего порядка, когда с увеличением длины цепи возрастает эффективная локальная концентрация этиленоксидных фрагментов цепи в окрестности концевой группы, представляющей собой ААК (II)



II

Взаимодействие ААК с этиленоксидными фрагментами приводит к его стабилизации и, как следствие, к понижению реакционной способности.

Результаты экспериментальных исследований [112, 113] хорошо согласуются с теоретической зависимостью c_{eff} фрагментов цепи ПЭГ от числа этих фрагментов n [105]. Сопоставление теоретической и экспериментальной кривых свидетельствует о том, что при $n=45$ уже не происходит изменения значений c_{eff} и k_h (рис. 4).

При проведении реакции в высокоосновных, хорошо сольватирующих растворителях, моделирующих строение полиэтиленоксидной цепи (ди-

метиловом эфире диэтиленгликоля, ТГФ) и в высокоосновном пиридине, сольватация концевых групп фрагментами цепи полностью подавляется сольватацией молекулами растворителя. В результате активность концевых групп перестает зависеть от длины цепи (рис. 3, кривые 4–6).

В работе [113] показано, что эффект дальнего порядка влияет не только на кинетику реакции, но и может изменять ее механизм. Установлено, что реакция олигомерных дихлорангидридов I с фенолом в присутствии триэтиламина протекает через взаимодействие ААК с комплексом фенол — триэтиламин. В случае реакции низкомолекулярных дихлорангидридов I с фенолом ААК не образуется и в реакции преобладает общеосновной катализитический поток [114]. Авторы полагают, что именно благодаря сольватации концевых групп этиленоксидными фрагментами цепи, значительно повышающей K_p реакции образования ААК, возможно такое сочетание нуклеофильного и общеосновного катализа.

Таким образом, на основании данных, представленных в настоящем обзоре, можно сделать следующие выводы. Результаты большого числа экспериментальных работ во всех областях реакций полимеров (поликонденсация, полимеризация, полимераналогичные превращения) свидетельствуют о том, что принцип равной реакционной способности не является всеобщим. Можно полагать, что соблюдение указанного принципа вызвано компенсирующим действием различных причин. В каждом конкретном процессе полимеробразования необходимо учитывать действие как химических, так и физических факторов на активность макромолекул. Большое влияние в этом аспекте оказывает концентрация реагентов, природа растворителя, температура и степень завершенности реакции. Как следует из настоящего обзора, химические факторы, связанные с взаимодействием фрагментов цепи с активными центрами макромолекул (эффект соседа, эффект дальнего порядка и т. д.) существенно влияют на реакционную способность макромолекул. В области поликонденсации роль химического фактора раскрыта крайне мало, что объективно указывает на целесообразность дальнейших исследований в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

- Flory P. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 12. P. 3334.
- Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. L-Ithaca. 1953. 672 p.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968. 444 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1972. 696 с.
- Васнецов В. А., Кучанов С. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
- Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1973. 264 с.
- Тарасов А. И., Васнецов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Вопросы физикохимии полимеров. Нальчик, 1972. С. 52.
- Курицин Л. В., Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2028.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А., Тарасов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1212.
- Плесовская С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 135.
- Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Козыбаев К. О., Соломин В. А. // Известия АН КазССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 40.
- Ключников В. Н., Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольдер М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1718.
- Гельмонт М. М., Акулин Ю. И., Еременко Г. И., Никулин Д. А., Стрелец Б. Х., Эфрос Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 296.
- Кузьмин Н. И., Кулакова А. М., Факторович Н. К., Жиздюк Б. И., Багров Б. М., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 649.
- Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 368.
- Кучанов С. И., Письмен Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 131.
- Кучанов С. И., Письмен Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 8864.
- Курицин Л. В., Соколов Л. Б., Гитис С. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1093.
- Tong-yin Yu, Shon-kuan Fu, Shan-qun Li, Cai-gui Gi, Weizhuang Cheng. // Polymer. 1984. V. 25. № 9. P. 1363.
- Frank J., Nowak A., Turska E. // Acta polymerica. 1982. B. 33. S. 169.
- Kumar A., Goel R., Gupta S. K. // Polymer. 1977. V. 18. № 8. P. 851.
- Gupta S. K., Kumar A., Bhargava A. // Polymer. 1979. V. 20. № 3. P. 305.
- Gupta S. K., Kumar A., Bhargava A. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 6. P. 557.
- Gandhi K. S., Babu S. V. // Amer. Industr. Engng J. 1979. V. 25. P. 266.

25. Durand D., Bruneau C. M. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 7. P. 707.
26. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 348 с.
27. Тугорский И. А., Новиков С. В., Докадкин Б. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 12. С. 2163.
28. Morawetz H., Vogel B. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 3. P. 563.
29. Morawetz H., Gordimer G. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 26. P. 7532.
30. Starodubtsev S. G., Kirsh Yu. E., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 8. P. 739.
31. Kirsh Yu. E., Rachnanskaya A. A., Lukovkin G. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 4. P. 393.
32. Kirsh Yu. E., Lebedeva T. A., Kabanov V. A. // Polymer Letters. 1975. V. 13. № 4. P. 207.
33. Стародубцев С. Г., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 156.
34. Стародубцев С. Г., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 676.
35. Кабанов В. А. // Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., 1968. С. 25.
36. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А., Константинов П. П. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 5. С. 1097.
37. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. // Успехи химии и физики полимеров. М.-Л., 1973. С. 97.
38. Берлин А. А., Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
39. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2313.
40. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1982. Т. 61. № 3. С. 361.
41. Ноа О. В., Тоом А. Л., Васильев Н. В., Литманович А. Д., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 877.
42. Plate N. A., Litmanovich A. D., Noa O. V., Toom A. L., Vasilyev N. V. // J. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2165.
43. Литманович А. Д. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 111.
44. Litmanovich A. D. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 3. P. 269.
45. Кучанов С. И., Брун Е. Б. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 3. С. 662.
46. Брун Е. Б., Кучанов С. И. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 5. С. 1065.
47. Su C.-P., Morawetz H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 1. P. 185.
48. Su C.-P., Morawetz H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978. V. 16. № 5. P. 1059.
49. Sawant S., Morawetz H. // Polymer Letters. 1982. V. 20. № 5. P. 385.
50. Sawant S., Morawetz H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2427.
51. Morawetz H. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 2. P. 267.
52. Chen D. T.-L., Morawetz H. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 463.
53. Sisido M. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 6. P. 737.
54. Sisido M. // Polymer J. 1972. V. 3. № 1. P. 84.
55. Sisido M., Mitamura T., Imanishi Y., Higashimura T. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 316.
56. Wilenski G., Fixman M. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 3. P. 866.
57. Sunagawa S., Doi H. // Polymer J. 1975. V. 7. № 6. P. 604.
58. Moroni A., Schulz G. // Makromolek. Chem. 1968. B. 118. S. 313.
59. Marawetz H., Cho J.-A., Gans P. J. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. P. 624.
60. Marawetz H. Macromolecules in Solution. N. Y. 1965. 409 p.
61. Marawetz H., Song W. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 4. P. 5714.
62. Cho J.-R., Marawetz H. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. P. 628.
63. Morawetz H. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1978. № 62. P. 271.
64. Khokhlov A. R. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1981. B. 2. № 9/10. S. 633.
65. Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 476.
66. Grasberg A. Jo., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 10. S. 709.
67. Iwata H., Ikada Y. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 287.
68. Racois A., Walsh D. J. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 11. P. 1057.
69. Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 2. P. 337.
70. Black P. E., Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 9. P. 1841.
71. Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 1. P. 99.
72. Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 2271.
73. Iwata H., Ikada J. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181, № 2. S. 517.
74. Abe Kazuyoshi, Takano Yo. // Repts Progr. Polymer Phys. Japan. 1980. № 23. P. 83.
75. Okamoto A., Shimanuki Y., Mita I. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 5. P. 545.
76. Okamoto A., Toyoshima K., Mita I. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 4. P. 341.
77. Turska E., Dems A. // Proc. IUPAC Internat. Symp. Macromolec. Chem. Budapest, 1969. Prepr. 1/23. V. 1. P. 99.
78. Turska E. // J. prakt. Chem. 1971. B. 313. № 3. S. 387.
79. Turska E., Dems A. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1973. № 42. P. 419.
80. Демс А. // Пр. V Междунар. симпоз. «Поликонденсационные процессы». Варна, 1975. С. 223.
81. Dems A. // Faserschung und Textiltechnik Zeitschrift für Polymer-forschung. 1977. B. 28. № 11/12. S. 595.

82. *Dems A.* // Proc. IUPAC. 26-th Internat. Symp. Macromolec. Mainz. Prepr. Short Commun. 1979. V. 1. P. 503.
83. *Готлиб Ю. А., Скворцов А. М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1971.
84. *Horie K., Mita I., Kambe H.* // Polymer J. 1973. V. 4. № 3. P. 341.
85. *Козлов С. В., Обчинников А. А., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 987.
86. *Kozlov S. V.* // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 12. P. 1241.
87. *Weiskopf K., Meyerhoff G.* // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 10. P. 859.
88. *Cotts D. B., Berry G. C.* // Macromolecules. 1981, V. 14. № 4. P. 930.
89. *Балуев В. Н., Шляхтер Р. А., Апухтина Н. П., Тигер Р. П., Энгелис С. Г., Королькова З. С.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 200.
90. *Entelis S. G.* // Proc. IUPAC Internat. Symp. Macromolec. Chem. V. 1. Budapest, 1969. Prepr. 1/23. P. 89.
91. *Григорьева В. А., Комратова В. В., Бехли Л. С., Батурина С. М., Тигер Р. П., Энгелис С. Г.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 653.
92. *Евреинов В. В., Сарыкина Л. И., Андронов С. Н., Аристова И. И., Семенов О. Б., Мозжухина Л. В., Энгелис С. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2274.
93. *Энгелис С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М., 1973. 416 с.
94. *Комратова В. В., Григорьева В. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 633.
95. *Комратова В. В., Григорьева В. А., Ольхов Ю. А., Горбушина Г. А., Батурина С. М.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1169.
96. *Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
97. *Гафурова М. П., Черный Г. И., Батурина С. М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1976.
98. *Лодыгина В. П., Стобун Е. В., Батурина С. М.* // Тез. докл. Всесоюзн. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка, 1984. С. 20.
99. *Нуфури А. Д., Новикова Т. И., Липатова Т. Э.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 21. № 1. С. 184.
100. *Липатова Т. Э., Бакало Л. А.* // Кинетика и механизм образования полимеров. Киев, 1977. С. 76.
101. *Бакало Л. А., Чиркова Л. И., Липатова Т. Э.* // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 10. С. 2330.
102. *Горошко С. А., Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э.* / Физикохимия полиуретанов. Киев, 1981. С. 89.
103. *Филиппова О. Е., Кучанов С. И., Топчиеva И. Н.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка, 1984. С. 29.
104. *Филиппова О. Е.* Дис... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 121 с.
105. *Filipova O. E., Kuchanov S. I., Topchieva I. N., Kabanov V. A.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 7. P. 1634.
106. *Ласковенко Н. Н., Сметанкина Н. П., Добровольская А. Н., Запунная К. В.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 696.
107. *Казанский К. С., Птицына Н. В., Казакевич В. К., Дубровский С. А., Берлин А. А., Энгелис С. Г.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 4. С. 858.
108. *Птицына Н. В., Щупик А. Н., Казанский К. С., Архипович Г. Н.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 6. С. 1412.
109. *Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Щупик А. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1653.
110. *Кучанов С. И., Кештев М. Л., Васнеев В. А., Халатур П. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.
111. *Kuchanov S. I., Keshtev M. L., Halatur P. G., Vasnev V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V.* // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 1. С. 105.
112. *Игнатов В. Н., Васнеев В. А., Цейтлин Г. М.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка, 1984. С. 69.
113. *Коршак В. В., Игнатов В. Н., Васнеев В. А., Виноградова С. В., Цейтлин Г. М.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 1. С. 155.
114. *Васнеев В. А., Виноградова С. В.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 30.

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

REACTIVITY OF MACROMOLECULES IN PROCESSES OF POLYMERS FORMATION

Ignatov V. N., Vasnev V. A., Vinogradova S. V.

Summary

The main reasons and conditions of the change of reactivity of functional groups of macromolecules with increasing of the chain length are systematized and generalized. The main attention is paid to polycondensational processes of polymers synthesis. The deviation from the principle of the constant reactivity of functional groups is shown to be related with the action of physical (excluded volume effect, diffusional control) and chemical (far order effect) factors.