

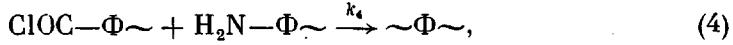
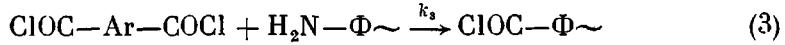
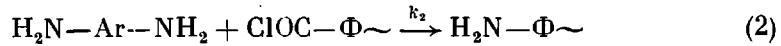
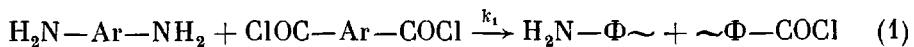
**К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

Курицын Л. В., Бобко Л. А., Федотов Ю. А.,
Валгин С. В.

В синтезе ПА широкое применение в качестве реакционных сред нашли водно-органические растворители. Влияние воды на поликонденсацию объясняется увеличением степени набухания некоторых полимеров, ускорением реакции за счет специфических свойств воды и другими причинами [1]. В связи с этим интересно исследовать кинетику синтеза ПА в водно-органических смесях растворителей.

В настоящей работе предпринята попытка оценить константы скорости первых четырех стадий процесса поликонденсации дихлорангидрида изофтальевой кислоты с *m*-фенилендиамином в водно-органических растворителях.

Процесс поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами в начальный период может быть описан четырьмя уравнениями



где Φ – фрагменты полимерной молекулы, ответственные за реакционную способность функциональных групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{COCl}$; k_1 , k_2 , k_3 и k_4 – константы скорости соответствующих стадий.

Константы скорости взаимодействия функциональных групп в реакциях (1)–(4) k'_1 , k'_2 , k'_3 и k'_4 связаны с константами соответствующих стадий поликонденсационного процесса соотношениями $k_1=4k'_1$, $k_2=2k'_2$, $k_3=2k'_3$ и $k_4=k'_4$.

Непосредственное определение констант скорости отдельных стадий не представляется возможным вследствие очень высоких скоростей процессов, а также трудности нахождения концентрации олигомеров. В этой связи для оценки констант скорости взаимодействия функциональных групп k'_1 – k'_4 процесса полиамидирования в водно-органических средах нами было использовано корреляционное уравнение [2]

$$\begin{aligned} \lg k' = & \lg k_{00} + \rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ S) + \\ & + \frac{E_{00} - 5730 [\rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ S)]}{19,1} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

В уравнении (5) k_{00} – константа скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом в бензole при 298 K; σ^- и σ^+ – постоянные заместителей соответственно в монозамещенном анилине и монозамещенном бензоилхлориде; S – параметр растворителя: $S=\lg(k_{0j}/k_{00})$; k_{0j} – константа скорости реакции ацилирования анилина бензоилхлоридом в j -м растворителе при 298 K; ρ , ρ' и R – постоянные, учитывающие чувствительность реакции к влиянию заместителя в монозамещенном анилине, заместителя в монозамещенном бензоилхлориде и растворителя соответственно; q – перекрестный член, T – температура, E_{00} – энергия активации реакции анилина с бензоилхлоридом в бензole. Численные значения параметров: $\lg k_{00}=-4,17$; $\rho=-2,75$; $\rho'=0,98$; $R=1,08$; $q=0,2$; $E_{00}=31\ 300$ Дж/моль.

Таблица 1

Значения констант скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом и гидролиза бензоилхлорида в водно-органических растворителях при 298 К

Состав водно-органической смеси, вес. %	$k_{\text{ац}} \cdot 10^3$, м ³ /моль·с	$k_{\Gamma} \cdot 10^3$, с ⁻¹
Вода (49,3) – диоксан (50,7)	47,0	4,65
Вода (56,6) – диоксан (43,4)	95,1	9,70
Вода (60,0) – диоксан (40)	202	25,4
Вода (66,0) – диоксан (34,0)	366	58,9
Вода (45,4) – ТГФ (54,6)	8,94	3,98
Вода (53,0) – ТГФ (47,0)	30,8	5,10
Вода (60,2) – ТГФ (39,8)	107	12,5
Вода (73,4) – ТГФ (26,6)	813	130

Таблица 2

Значения констант скорости (м³/моль·с) первых стадий поликонденсации *m*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофтальевой кислоты в водно-органических растворителях и в воде при 298 К

Растворитель (вес. %)	S	k_1	k_2	k_3	k_4
Вода (49,3) – диоксан (50,7)	2,63	8,11	4,51	0,887	0,493
Вода (56,6) – диоксан (43,4)	2,91	17,6	9,84	1,93	1,08
Вода (60,0) – диоксан (40,0)	3,22	42,4	23,7	4,63	2,59
Вода (66,0) – диоксан (34,0)	3,46	82,9	46,6	9,08	5,09
Вода (45,4) – ТГФ (54,6)	1,96	1,26	0,694	0,138	0,076
Вода (53,0) – ТГФ (47,0)	2,46	5,09	2,82	0,557	0,308
Вода (60,2) – ТГФ (39,8)	2,96	20,6	11,5	2,51	1,25
Вода (73,4) – ТГФ (26,6)	3,78	200	113	21,9	12,4
Вода	4,92	4800	2800	500	290

Таблица 3

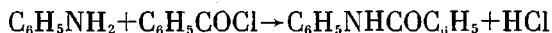
Отношения $k_{\Gamma}/k_{\text{ац}}$ (моль/м³) в растворителе вода – диоксан при разных температурах

$T, \text{ К}$	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$k_{\Gamma}/k_{\text{ац}}$	$T, \text{ К}$	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$k_{\Gamma}/k_{\text{ац}}$
279	94,4	0,085	328	56,6	0,386
282	42,0	0,154		66,0	0,622
	49,3	0,277		83,1	2,25
			363	49,3	3,73
				94,4	111,0

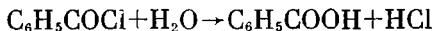
Ранее [3, 4] было показано хорошее совпадение рассчитанных по корреляционному уравнению (5) и экспериментальных данных, полученных при изучении ацилирования ароматических аминов хлорангидридами карбоновых кислот в смешанных, в том числе водно-органических растворителях.

В качестве реакционных сред в настоящей работе исследованы растворители вода – ТГФ, вода – диоксан с содержанием воды от 45 до 73 вес. %. Для определения параметров растворителей S нами была изучена кинетика модельной реакции анилина с бензоилхлоридом в указанных растворителях.

В водно-органической среде протекают два процесса: ацилирование анилина бензоилхлоридом



и гидролиз бензоилхлорида



При изучении кинетики реакции анилина с бензоилхлоридом в водно-органических смесях был применен метод конкурирующих реакций [5]. Константу скорости ацилирования $k_{\text{ац}}$ рассчитывали по уравнению

$$k_r/k_{\text{ац}} = c_\infty / \ln \frac{c_0}{c_\infty}, \quad (6)$$

где c_0 и c_∞ — начальная концентрация анилина в реакционной смеси и его концентрация по окончании реакции соответственно; k_r — константа скорости гидролиза.

Константу скорости k_r в уравнении (6) определяли из дополнительного опыта. В табл. 1 приведены результаты кинетических измерений констант скорости k_r и $k_{\text{ац}}$. Видно, что увеличение содержания воды в смешанном растворителе сильно ускоряет оба конкурирующих процессов.

Экстраполяцией экспериментальных данных была найдена константа скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом в воде, равная 14 м³/моль·с.

В табл. 2 представлены рассчитанные по уравнению (5) константы скорости первых четырех стадий поликонденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты с *m*-фенилендиамином в изученных водно-органических смесях и в воде.

Исследовано влияние температуры на соотношение $k_r/k_{\text{ац}}$ в растворителе вода — диоксан в интервале 6—90° при концентрации воды в растворителе от 42 до 94 вес. % (табл. 3). С увеличением температуры происходит рост относительной константы скорости гидролиза по сравнению с ацилированием. Это согласуется с известным фактом отрицательного влияния температуры на ММ полимера [1, с. 172].

Анилин (ч.) и бензоилхлорид (ч.) очищали по методикам, описанным в работе [6]. Диоксан (ч.) и ТГФ (ч.) выдерживали над гидроксидом калия и перегоняли с металлическим натрием. Использовали дважды перегнанную воду.

Отношение $k_r/k_{\text{ац}}$ в уравнении (6) находили путем анализа концентрации анилина в реакционной смеси диазотированием с потенциометрической индикацией эквивалентной точки; условия диазотирования описаны в работе [7]. Константу скорости гидролиза бензоилхлорида находили по методике, аналогичной описанной в работе [3]. Ошибка в определении констант скорости ацилирования в смеси вода — ТГФ составляет 10—15%, в смеси вода — диоксан — 6%.

ЛИТЕРАТУРА

- Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. 263 с.
- Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Гитис С. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1093.
- Курицын Л. В., Анаприенко Л. Н., Бобко Л. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 12. С. 1481.
- Бобко Л. А., Курицын Л. В., Лосева М. В. Иваново. 1984. 8 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ 1.02.85, № 96ХП.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. С. 126.
- Воробьев Н. К., Курицын Л. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1963. Т. 6. № 4. С. 591.
- Литвиненко Л. М., Александрова Д. М., Пилюк Н. И. // Укр. хим. журн. 1959. Т. 25. № 1. С. 82.

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию

Научно-производственное объединение
«Полимерсинтез»

28.XII.1987