

УДК 541.64

ОСОБЕННОСТИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ*

B. B. Коршак

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1030
II. Виды поликонденсации	1031
1. Неравновесная поликонденсация	1031
2. Межфазная поликонденсация	1032
3. Поликонденсация в растворе	1032
4. Дегидратационная поликонденсация	1033
5. Дегидрополиконденсация	1033
6. Полирекомбинация	1034
7. Полициклизация	1035
III. Обменные реакции	1037
IV. Правило неэквивалентности функциональных групп	1040
V. Распределение полимеров по молекулярным весам	1043

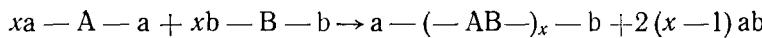
I. ВВЕДЕНИЕ

За последнее время получили большое развитие новые процессы поликонденсации, приводящие к получению ряда гетероцепочных полимеров, среди которых имеется много соединений, представляющих большой практический интерес как вещества, обладающие высокой термостойкостью, интересными электрофизическими свойствами, биологической активностью и т. п.

В числе этих процессов следует упомянуть прежде всего межфазную поликонденсацию, дегидрополиконденсацию и особенно окислительную дегидрополиконденсацию, а также реакцию полирекомбинации, реакцию полициклизации и некоторые другие.

Для ясности условимся под поликонденсацией понимать процесс образования высокомолекулярных соединений, при котором наряду с полимером происходит выделение того или иного низкомолекулярного продукта, чаще всего воды, хлористого водорода, спирта и т. п. веществ. В связи с этим элементарный состав образующегося полимера отличается от элементарного состава исходного мономера или исходной смеси мономеров.

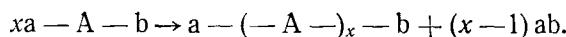
В общем виде реакция поликонденсации двух исходных веществ может быть представлена следующим уравнением:



а для случая, когда обе функциональные группы входят в состав одной

* Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Праге, 1965 г.

и той же молекулы исходного вещества, уравнение реакции будет следующее:



II. ВИДЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В зависимости от строения исходных веществ и способа проведения, реакция поликонденсации, как мы теперь знаем, может быть осуществлена в двух вариантах, а именно как: 1) равновесная поликонденсация, 2) неравновесная поликонденсация.

Кроме того, по-видимому, имеются некоторые реакции, которым присущи признаки и того и другого типа поликонденсации. Реакции такого промежуточного характера, к сожалению, еще мало исследованы.

Равновесная поликонденсация протекает с небольшой константой равновесия, что характерно для нее. Примеров равновесной поликонденсации известно очень много. Особенно хорошо исследованными случаями этой реакции являются образования полиамидов или полиэфиров при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами или соответственно с гликолями, протекающие при нагревании.

Равновесная поликонденсация — давно известный, классический способ синтеза полимеров. Она изучена очень хорошо на большом числе примеров, а ее основные закономерности установлены в результате работ большого числа исследователей и освещены в обзорах и монографиях¹⁻⁹.

В противоположность этому, неравновесная поликонденсация является новым процессом, который стал известен сравнительно недавно, и поэтому она изучена еще очень мало, а ее основные закономерности выясняются лишь в последнее время.

Данный обзор представляет собой первую попытку рассмотреть результаты, полученные при исследовании неравновесных процессов и выявить специфические особенности таких реакций.

1. Неравновесная поликонденсация

Детально исследованных случаев реакций неравновесной поликонденсации известно пока еще сравнительно немного. Однако уже можно разбить их на две группы. К первой группе относятся реакции, протекающие с большой скоростью в мягких условиях, при таких низких температурах, когда обменные превращения происходить не могут. В качестве примера следует указать на реакцию образования полиамидов или полиэфиров из хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов или двухатомных фенолов, которая протекает очень быстро в условиях межфазной поликонденсации или в растворах.

Ко второй группе неравновесных реакций относятся такие случаи поликонденсации, которые, хотя и протекают довольно медленно при высоких температурах, тем не менее должны быть отнесены к неравновесной поликонденсации благодаря тому, что образующиеся полимеры весьма стойки в условиях реакции и неспособны к гидролизу и иным деструктивным превращениям, как например, взаимодействию с исходными веществами или растущими макромолекулами. Вследствие такой устойчивости образующихся макромолекул в ходе реакции отсутствуют деструктивные и иные обменные реакции, что и обуславливает необратимый и неравновесный характер всего процесса. Примерами таких реакций являются образование различных полимеров в реакциях дегид-

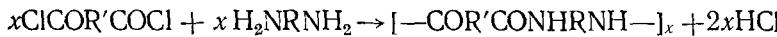
рополиконденсации, полирекомбинации, полициклизации и некоторых других, которые будут рассмотрены ниже.

Сначала мы остановимся вкратце на тех химических особенностях, которые характеризуют перечисленные выше случаи реакции неравновесной поликонденсации.

2. Межфазная поликонденсация

Межфазную поликонденсацию, разработанную Морганом¹⁰, проводят при смешении реагентов, растворенных в двух не смешивающихся жидкостях, например воде и углеводороде, откуда и ее второе название: поликонденсация на границе раздела фаз.

Межфазная поликонденсация открыла новые возможности для синтеза ряда полимеров: полиамидов, полиэфиров и многих других и поэтому привлекла большое внимание исследователей. В случае синтеза полиамидов, реакция между исходным дихлорангидридом и диамином протекает по уравнению:



Межфазная поликонденсация основана на реакции ацилирования диаминов или бисфенолов хлористыми ацилами или арилами в присутствии водной щелочи. Основной особенностью ее является применение таких активных исходных веществ, как хлорангидриды дикарбоновых кислот, благодаря чему достигается большая скорость реакции.

Закономерности межфазной поликонденсации подробно исследованы и обобщены в обзоре Фрунзе, Курашева и Козлова¹¹. Синтез полимеров этим путем осуществляется на практике. Так получают поликарбонаты, полиамиды, полиуретаны, полиарилаты и некоторые другие высокомолекулярные соединения.

При применении хлорангидридов в газообразном состоянии возникает новая модификация этого процесса — «газофазная поликонденсация», закономерности которой, как показали Соколов и другие¹², несколько отличаются.

3. Поликонденсация в растворе

Второй разновидностью поликонденсационных процессов, протекающих с применением хлорангидридов дикарбоновых кислот, является поликонденсация в растворе, которую можно проводить как при низких, так и при повышенных температурах.

Поликонденсация бисфенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот в растворе при нагревании была с успехом использована Коршаком и Виноградовой¹³ для синтеза полиарилатов (полифениленовых эфиров ароматических дикарбоновых кислот). В этом случае применялись высококипящие растворители (динил, дитолилметан, совол, α -хлорнафталин и др.), благодаря чему удавалось снизить вязкость реакционной массы и получить высокомолекулярные полиэфиры¹⁴. Кволек и Морган¹⁵ показали, что при низкотемпературной поликонденсации в растворе хлороформа и других органических растворителей, иногда с применением третичных аминов удается получать полиамиды, полисульфонамиды, полиэфиры и полиуретаны. В растворе диметилацетамида оксаметилфосфорамида и т. п. получают полипирометаллитимиды, полиоксасиазолы и другие полимеры^{41, 43}.

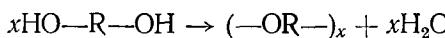
4. Дегидратационная поликонденсация

К числу неравновесных реакций относится также гомофункциональная дегидратационная поликонденсация силандиолов и силантриолов, приводящая к образованию кремнийорганических полимеров¹⁶. Эта реакция, выражаемая уравнением



протекает полностью даже в присутствии избытка воды, так как обратная реакция гидролиза силоксановых связей при низких температурах не имеет места¹⁷. Поскольку эта реакция является основным этапом в синтезе полиорганосилоксанов путем гидролитической поликонденсации, то и весь процесс можно рассматривать как неравновесный. Тем более, что первый этап представляет собой в большинстве случаев тоже неравновесную реакцию омыления атома хлора или других групп, связанных с атомом кремния.

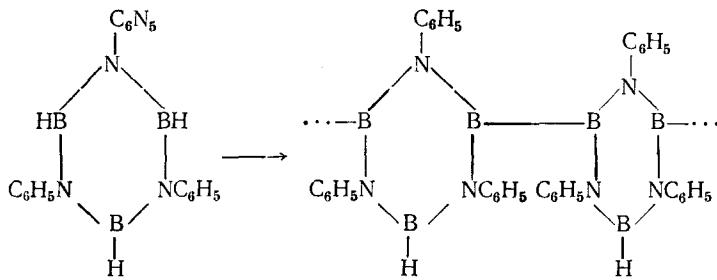
Образование простых полиэфиров из гликолей, протекающее по уравнению



является также одним из случаев неравновесной поликонденсации.

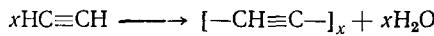
5. Дегидрополиконденсация

Еще одним примером неравновесной поликонденсации является дегидрополиконденсация, которая лишь недавно получила применение для синтеза высокополимеров. В этом случае, как показали Коршак, Замятина, Бекасова и Комаров¹⁸, может происходить простое отщепление водорода, как например, при синтезе бороганических полимеров, путем нагревания N-трифенилборазола:



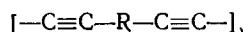
Наиболее интересным случаем реакций этого типа является окислительная дегидрополиконденсация, которая основана на окислении углеводородов или их производных кислородом или другими окислителями и протекает с отщеплением водорода, фиксируемого окислителем.

В результате окислительной дегидрополиконденсации ацетилена в присутствии солей меди нами был получен новый полимер углерода — «карбин» — по реакции¹⁹



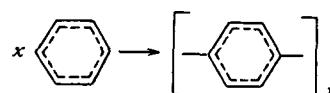
Применение этой реакции к диацетиленовым соединениям типа $\text{HC}\equiv\text{C—R—C}\equiv\text{CH}$ позволило ряду исследователей^{20—23} получить

большое количество линейных полимеров нового типа общей формулы

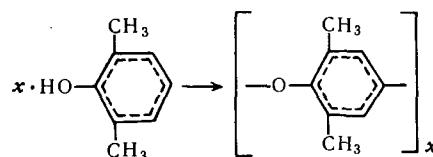


содержащих в цепи тройные связи, наряду с фенильными и другими группировками.

Еще одним примером является реакция получения полифенилена путем окисления бензола в присутствии хлористого алюминия и полу-хлористой меди, открытая Ковачиком и Кириякисом²⁴ и протекающая по схеме:



Фокс и сотрудники²⁵ показали, что при окислении 2,6-диметилфенола кислородом воздуха в присутствии пиридинового комплекса меди имеет место реакция, приводящая к образованию простых полифениленовых эфиров:



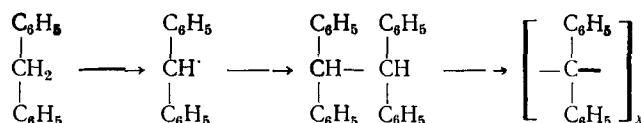
Полученные этим путем полиэфиры представляют собой химически стойкие и интересные в практическом отношении продукты.

6. Полирекомбинация

Следующим новым примером неравновесных поликонденсационных реакций является полирекомбинация.

Предварительно нужно заметить, что в последнее время все большее внимание привлекает проблема получения полимеров из таких веществ, которые не являются мономерами в настоящем смысле этого слова, т. е. не содержат двойных связей, циклов или каких-либо функциональных групп, способных вступать в реакцию полимеризации или поликонденсации. Одним из путей, намечающих подход к решению этой проблемы, является использование открытой Коршаком, Сосиным и Чистяковой²⁶ реакции полирекомбинации, с помощью которой в полимер могут быть превращены такие разнообразные классы органических веществ, как насыщенные углеводороды, эфиры, кетоны, амины, фенолы, нитрилы, альдегиды, спирты, элементоорганические соединения и многие другие вещества, не способные полимеризоваться обычными путями^{20, 26-29}.

Полирекомбинация представляет собой процесс синтеза полимеров в случае дифенилметана, выражаемый схемой:



Элементарными процессами в полирекомбинации являются образование и рекомбинация свободных радикалов, получаемых при разложении перекиси третичного бутила, бензоила и других окисей ацилов.

Характерной особенностью мономеров, применяемых в полирекомбинации, является наличие у них подвижного атома водорода, который может быть легко оторван свободными радикалами. Если у мономеров имеются два реакционноспособных атома водорода, то получаются растворимые полимеры, если же три и более атомов водорода, то образуются нерастворимые, трехмерные полимеры²⁷.

7. Поликлизация

Весьма интересен новый случай неравновесной поликонденсации — реакция полициклизации.

Полициклизация — это новый тип реакции, приводящий к образованию полимеров циклоцепной структуры, которые интересны тем, что среди них имеется ряд веществ, отличающихся исключительно высокой термостойкостью.

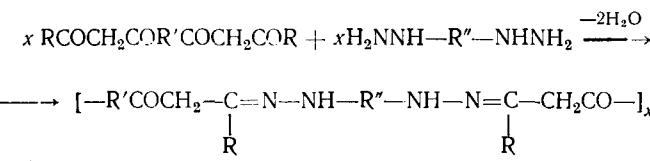
К сожалению, в настоящее время еще очень мало данных о механизме реакции полициклизации, однако они дают основание сделать некоторые обобщения и изложить в общем виде схематический механизм этих превращений, который рисуется как двухстадийный процесс.

На первом этапе — это часто обычная равновесная реакция, протекающая при нагревании реакционной смеси и приводящая к образованию полiamидов, полиэфиров, полигидразонов и т. п. соединений в зависимости от строения исходного вещества.

Закономерности этого этапа реакции в общем не отличаются от известных для аналогичных превращений. Заметим, однако, что в ряде случаев и первый этап этой реакции может быть проведен неравновесным путем посредством межфазной поликонденсации или реакцией в растворе.

На втором этапе происходит собственно циклизация, т. е. замыкание гетероцикла, характерное для данной реакции. Этот этап уже представляет в большинстве случаев настоящую неравновесную поликонденсацию, вследствие того, что при этом имеет место образование прочных циклов ароматического характера, протекающее как необратимый процесс.

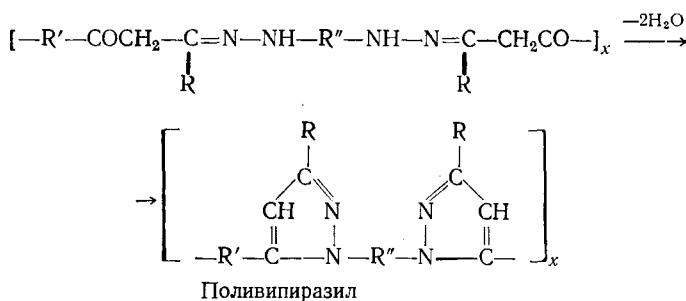
Так, при синтезе полипиразолов, полученных впервые Коршаком, Кронгауз, Берлин и Грибковой^{30, 31}, промежуточным продуктом является полигидразон, образующийся при реакции бис-дикетонов с дигидразинами или дигидразидами по схеме:



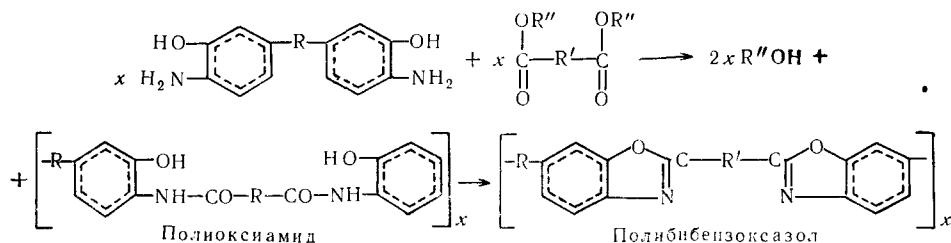
Полигидразон

Эта стадия, по-видимому, представляет собой обратимое превращение, так как известно, что реакция конденсации дикарбонильных соединений с дигидразинами является равновесным процессом³².

На второй стадии полученный полигидразон превращается в полипиразол по реакции

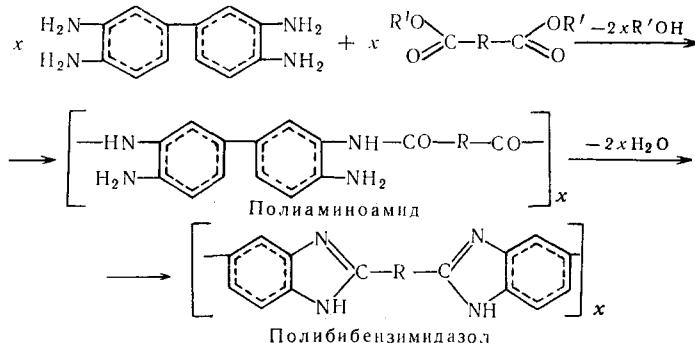


Такая же картина установлена и в случае синтеза полученных рядом исследователей полибензоксазолов^{33-36, 58}. Реакция протекает через промежуточную стадию полигидроксиамидов, образующихся из диоксида аминов и эфиров дикарбоновых кислот по схеме:

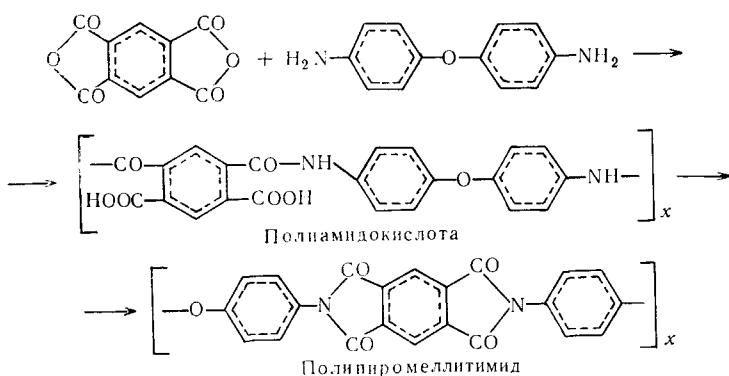


Образующийся на первом этапе реакции полигидроксиамид превращается затем путем циклизации в полибиензоксазол. Как в этом случае, так и в предыдущем, реакция может быть проведена с выделением промежуточного продукта или же сразу до конца с получением циклического полимера.

Реакция образования полибензимидазолов, подробно исследованная Марвелом³⁷ и другими исследователями^{36, 38-40}, протекает, вероятно, через промежуточную стадию полиаминоамида:



Таким же образом протекает реакция образования полипиромелитимидов⁴¹:



Реакция полициклизации получила большое развитие благодаря работам Марвела³⁷ и других исследователей и привела к получению большого числа полимеров, содержащих в своей цепи такие гетероциклы, как триазоловый⁴², имидазоловый^{36, 37-40}, пиразоловый^{30, 31}, оксадиазоловый⁴³⁻⁴⁵, оксазоловый³³⁻³⁶, триазиновый⁴⁶, тиазоловый⁴⁵, пиромеллитимидный⁴¹, хиноксалиновый⁴⁷ и другие.

После рассмотрения важнейших примеров неравновесной поликонденсации мы перейдем к изложению некоторых данных, характерных для реакций этого типа.

Важнейшими характеристиками равновесной и неравновесной поликонденсации являются наличие обменных реакций в первом случае и отсутствие их во втором, влияние избытка реагентов и, наконец, фракционный состав образующихся полимеров. Ниже мы рассмотрим имеющиеся в литературе, в такой же последовательности, данные по этим вопросам.

III. ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Существенное отличие равновесной и неравновесной поликонденсаций заключается в том, что в первом случае имеют место обменные реакции между растущими макромолекулами полимера, а также между последними и исходными веществами, или низкомолекулярными продуктами реакции (вода и др.).

Поэтому макромолекулы, возникающие при равновесном процессе, изменяются в ходе его, что отражается в первую очередь на фракционном составе (полидисперсности) полимера, в то время как в неравновесной реакции обменные превращения не имеют места, и поэтому распределение по молекулярным весам у образующихся в этом случае полимеров будет иное.

В температурных условиях, при которых обычно проводят равновесную поликонденсацию, большую роль играют обменные реакции, протекающие между отдельными макромолекулами. Это было доказано на ряде примеров. Так, при нагревании двух образцов различных полиамидов происходит постепенное изменение температуры плавления, как это показано на рис. 1, для случая нагревания смеси полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленизофтalamидом⁴⁸.

Как видно на рис. 1, температура плавления смеси понижается до тех пор, пока не достигнет температуры плавления соответствующего сополимера — смешанного полиамида. При этом имеет место переход от смеси двух гомополимеров к сополимеру через стадию блок-сополимера,

существующего ограниченное время. На рис. 2 показано, как изменяется в ходе реакции содержание в реакционной массе этих трех продуктов⁴⁹.

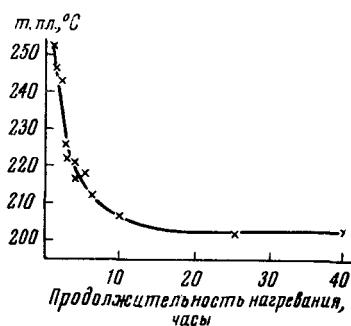


Рис. 1. Изменение температуры плавления смеси полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленизофталамидом в зависимости от продолжительности нагревания

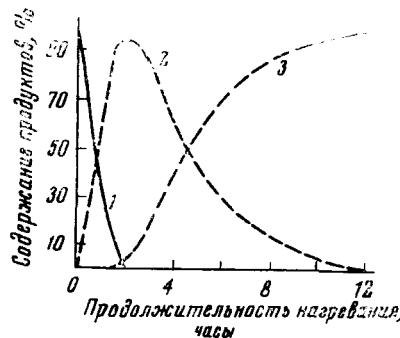


Рис. 2. Изменение содержания гомополиамида (1), блок-сополиамида (2) и смешанного полиамида (3) в зависимости от продолжительности нагревания смеси гомополиамидов

Эти же реакции имеют место и при нагревании смесей таких различных полимеров, как полиамиды и полиэфиры. При температуре выше 280°, а в присутствии катализаторов уже при 260°, происходит превращение смеси полиамида и полиэфира в сополимер — полиамидоэфир, что сопровождается изменением температуры плавления и растворимости смеси исходных полимеров⁵⁰.

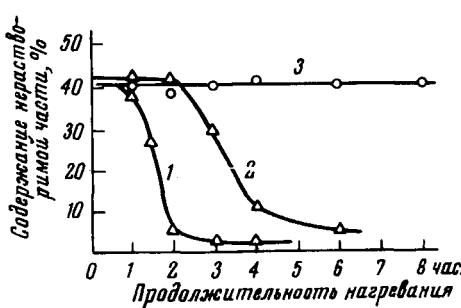


Рис. 3. Изменение содержания нерастворимой в бензоле части в зависимости от продолжительности нагревания смеси полигексаметиленсебацинамида с полигексаметиленсебацинатом при различных температурах: 1 — 290°; 2 — 280°; 3 — 260°

ных полимеров различного молекулярного веса происходит обмен, приводящий к усреднению молекулярного веса⁵¹. У этих полимеров обнаружена своеобразная реакция обмена одного металла на другой. Так, при действии ацетилацетоната меди на хелатный полимер бериллия происходит вытеснение последнего и образуется хелатный полимер меди⁴⁹. Обменные реакции у хелатных полимеров могут протекать очень легко, особенно в разбавленных растворах.

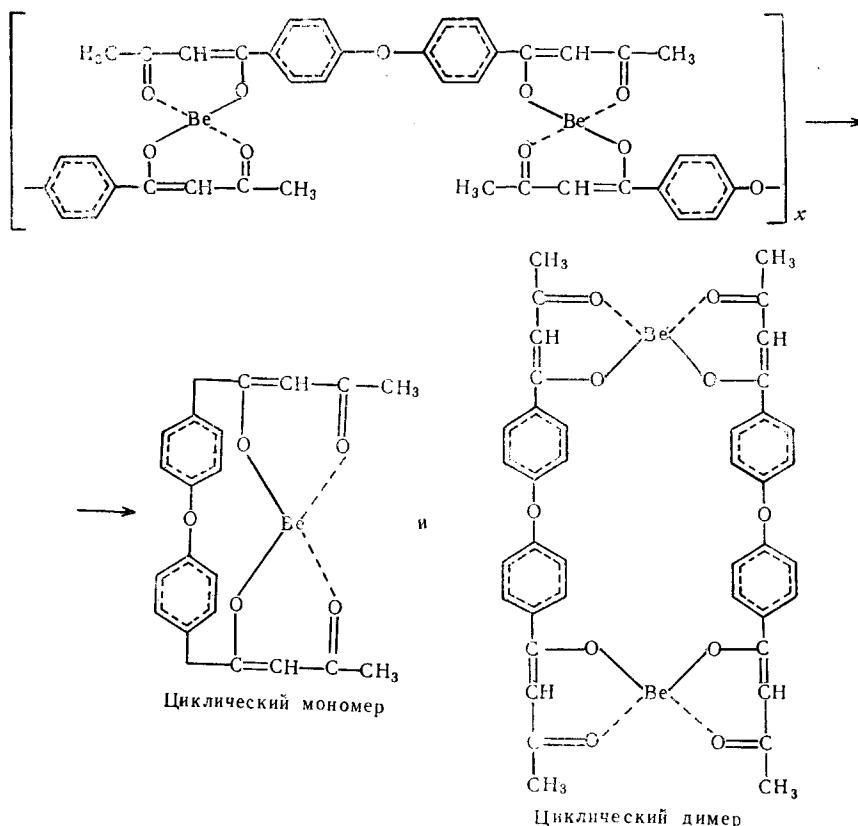
В этом случае, как это нашли Коршак, Виноградова и Виноградов^{51, 52}, достаточно непродолжительного нагревания разбавленного

На рис. 3 показано изменение содержания нерастворимой в бензоле части при нагревании смеси полигексаметиленсебацинамида с полигексаметиленсебацинатом при различных температурах.

Как видно из рис. 3, при температуре 280° и выше происходят интенсивные обменные реакции, в результате которых получается растворимый в бензоле полиамидоэфир и исчезает нерастворимый полигексаметиленсебацинамид.

Особенно легко обменные реакции протекают у координационных полимеров хелатного типа. При нагревании смеси двух координацион-

раствора полимера, чтобы произошла полная деструкция, приводящая к превращению его в циклические олигомеры:



В то же время нагревание этих циклических олигомеров в более концентрированных растворах приводит к превращению их в исходный полимер. Таким образом, здесь мы впервые встречаемся с примером реакции полной обратимости цикла и полимера, состояния равновесия в которой зависит от концентрации раствора.

Приведенные примеры обменных реакций у различных полимеров ярко характеризуют эту особенность процесса равновесной поликонденсации.

В противоположность этому, продукты, образующиеся в реакции неравновесной поликонденсации в тех условиях, при которых они возникают, совершенно не способны к обменным превращениям. Это относится как к синтезу полимеров в мягких условиях межфазной поликонденсации, так и к синтезу полимеров при высоких температурах и жестких условиях в случае реакции полициклизации и полирекомбинации.

Так, при нагревании смеси продуктов, получаемых путем поликлизации, обменные реакции не имеют места. Коршак, Челнокова и Школьника⁴² показали, что после нагревания в течение 20 час. при температуре 270° смеси двух поли-4-амино-1,2,4-триазолов, полученных при поликонденсации гидразина в одном случае с адипиновой и во втором — с себациновой кислотами, можно выделить в неизменном виде исходные по-

лимеры, что свидетельствует об отсутствии обменных реакций между макромолекулами этих полимеров.

Смешанные поли-4-амино-1,2,4-триазолы удалось получить лишь путем поликонденсации исходных мономеров, т. е. гидразина со смесью двух дикарбоновых кислот⁴².

IV. ПРАВИЛО НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Молекулярный вес полимеров, получаемых посредством поликонденсации, в первую очередь определяется соотношением исходных веществ, если речь идет о реакции между двумя различными компонентами.

В этом случае действует «правило неэквивалентности функциональных групп», согласно которому избыток одного из исходных веществ, если он не удаляется в процессе реакции, приводит к понижению молекулярного веса в степени, пропорциональной величине этого избытка.

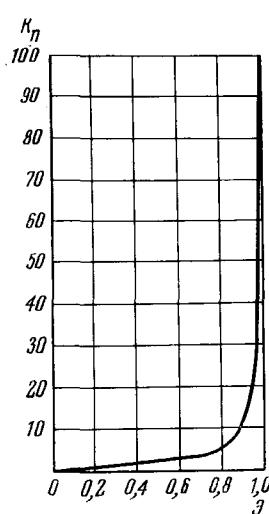


Рис. 4. Зависимость коэффициента полимеризации (K_p) от коэффициента эквивалентности (\mathcal{E})

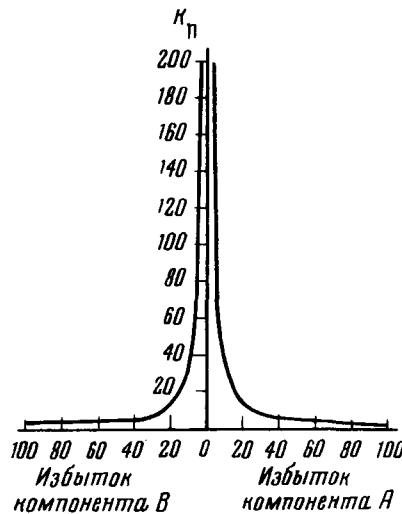
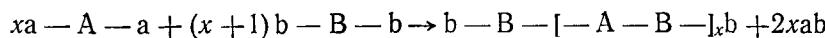


Рис. 5. Предельная величина коэффициента полимеризации (K_p) в зависимости от избытка одного из исходных веществ (мол. %)

Если изобразить реакцию в общем виде:



то коэффициент эквивалентности, характеризующий это соотношение, можно выразить таким образом⁵³:

$$\mathcal{E} = \frac{x}{x+1}$$

На рис. 4 графически показана зависимость между коэффициентом эквивалентности и коэффициентом полимеризации образующегося полимера. Из рис. 4 видно, что чем ближе соотношение исходных веществ к эквивалентному, тем выше коэффициент полимеризации образующегося полимера.

Наличие определенной зависимости между избытком одного из исходных веществ и величиной молекулы образующегося полимера позволяет выражать их соотношение следующим образом⁵⁴:

$$K_p = \frac{100}{q},$$

где K_p — коэффициент полимеризации, q — избыток одного из исходных веществ в мол. %. Отметим, что этот избыток в случае равновесной поликонденсации играет, кроме того, и другую роль. Он вызывает деструкцию растущих цепей и влияет на полидисперсность полимера, уменьшая ее.

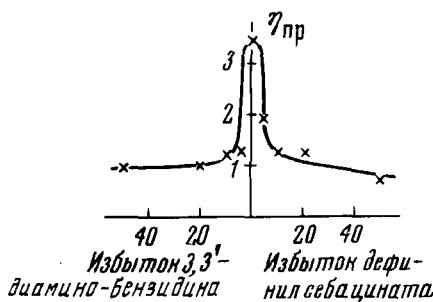


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости раствора полибензимидазола от соотношения исходных веществ (мол. %)

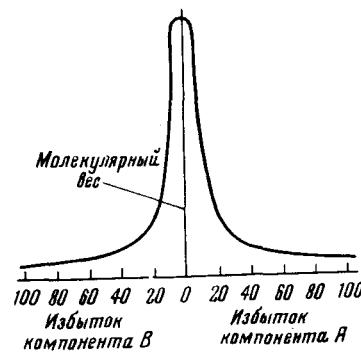


Рис. 7. Схема практически наблюдавшейся зависимости молекулярного веса от избытка исходных веществ (мол. %)

Графически зависимость между коэффициентом полимеризации и количеством избыточного компонента выражается кривой в виде двух ветвей гиперболы, как это показано на рис. 5.

Справедливость этой зависимости для всех исследованных случаев равновесной поликонденсации была показана на большом числе примеров⁵⁵. Эта зависимость соблюдается и в случае неравновесной поликонденсации, как это можно видеть на рис. 6, где приведены результаты, полученные при синтезе поли-2,2'-(октаметилен)-5,5'-дибензимидазола в присутствии избытка каждого из исходных веществ⁴⁰. В этом случае наличие избытка каждого из исходных веществ, как тетрамина, так и эфира дикарбоновой кислоты, также приводит к понижению молекулярного веса получаемого полимера.

На практике мы наблюдаем остановку роста молекулярного веса на сравнительно низких стадиях поликонденсации, чем вызывается отклонение вида кривой от теоретического, который был изображен на рис. 5. Это объясняется наличием ряда побочных реакций, а также тем, что при поликонденсации обычно не достигается полное использование функциональных групп. По этой причине практически наблюдаемая зависимость молекулярного веса от избытка исходных веществ имеет вид, показанный на рис. 7⁵⁵.

Наличие в реакционной массе монофункциональных соединений аналогичной химической природы оказывает такое же влияние, как и избыток исходных веществ. Эта зависимость наблюдалась ранее на боль-

шом числе примеров реакции равновесной поликонденсации и оказалась справедливой также и в случае неравновесной поликонденсации. Так, на рис. 8 показано влияние добавок монокарбоновой кислоты илиmonoамина на величину молекулярного веса образующегося полибензимидазола⁴⁰.

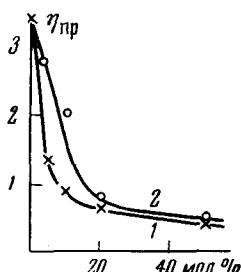


Рис. 8. Изменение приведенной вязкости полибензимидазола в зависимости от количества прибавленных монофункциональных реагентов: 1 — стеариновой кислоты, 2 — α -нафтиламина

В случае реакции полирекомбинации нами была обнаружена зависимость между молекулярным весом образующегося полимера и количеством перекиси, взятой в реакцию²⁷. На рис. 13 показана вычисленная и найденная зависимость между молекулярным весом полидифенилметилена и количеством перекиси, взятой в реакцию полирекомбинации.

Как видно из рис. 13, наибольшая величина молекулярного веса достигается при расходе около 2 молей перекиси на 1 моль исходного углеводорода.

Мол. вес.

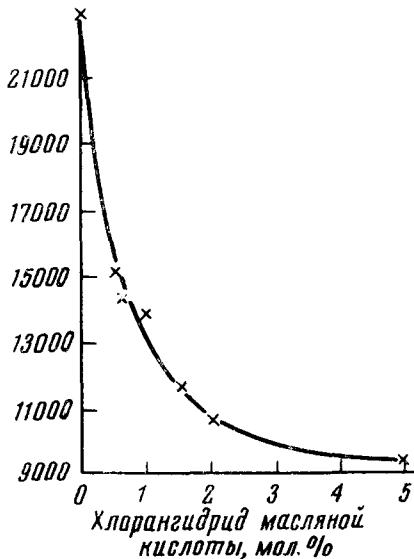


Рис. 9. Изменение молекулярного веса полидифенилметилена в зависимости от количества прибавленного хлорангидрида масляной кислоты

Аналогичная зависимость наблюдается также и в других случаях. Так, например, при межфазной поликонденсации гексаметилендиамина с хлорангидридом адипиновой кислоты молекулярный вес образующегося полииамида уменьшается пропорционально количеству добавленного хлорангидрида масляной кислоты¹¹ (рис. 9).

Такой же эффект наблюдается и при введении в эту реакцию бутиламина, как это показано на рис. 10.

При поликонденсации диана с хлорангидридом изофталевой кислоты прибавление хлористого бензоила или фенола также вызывает соответственное понижение молекулярного веса¹¹. Это показано на рис. 11 и 12.

В случае реакции полирекомбинации нами была обнаружена зависимость между молекулярным весом образующегося полимера и количеством перекиси, взятой в реакцию²⁷. На рис. 13 показана вычисленная и найденная зависимость между молекулярным весом полидифенилметилена и количеством перекиси, взятой в реакцию полирекомбинации.

Мол. вес

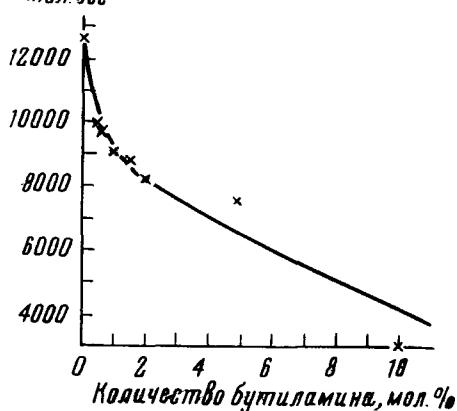


Рис. 10. Изменение молекулярного веса полииамида в зависимости от количества прибавленного *n*-бутиламина

V. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ

Полимеры, синтезированные путем неравновесной поликонденсации, отличаются более широким распределением по молекулярным весам, чем полимеры, полученные равновесными методами. Так, в случае полиарилатов, полученных межфазной поликонденсацией или реакцией в растворе при повышенной температуре, найдено, что первые имеют более широкое распределение, чем вторые. Для характеристики этого различия

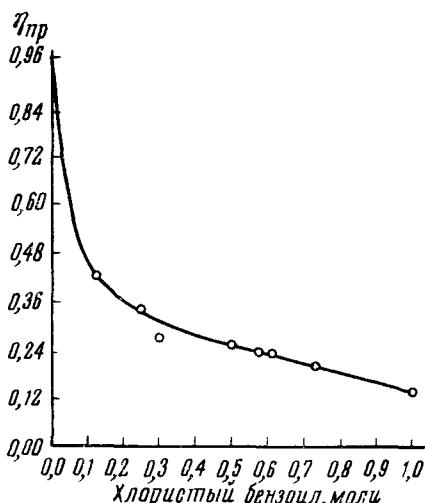


Рис. 11. Изменение приведенной вязкости полиарилатов в зависимости от количества прибавленного бензоилхлорида

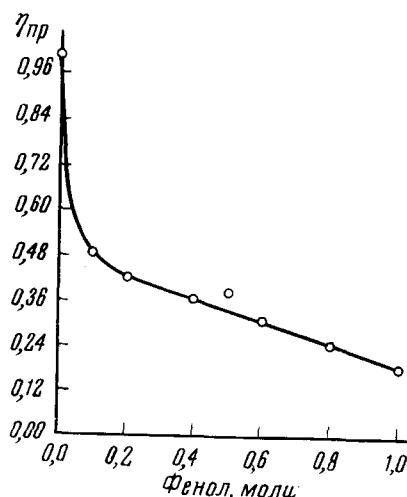


Рис. 12. Изменение приведенной вязкости полиарилата в зависимости от количества прибавленного фенола

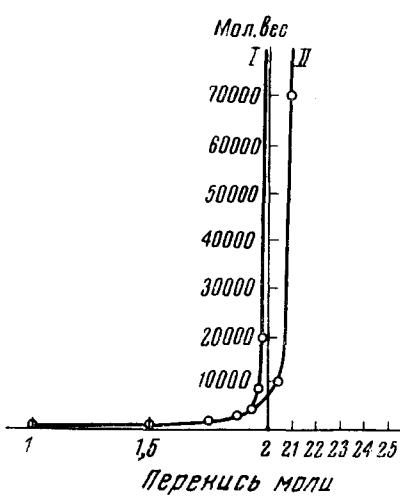


Рис. 13. Зависимость молекулярного веса полидифенилметиlena от отношения перекиси к углеводороду

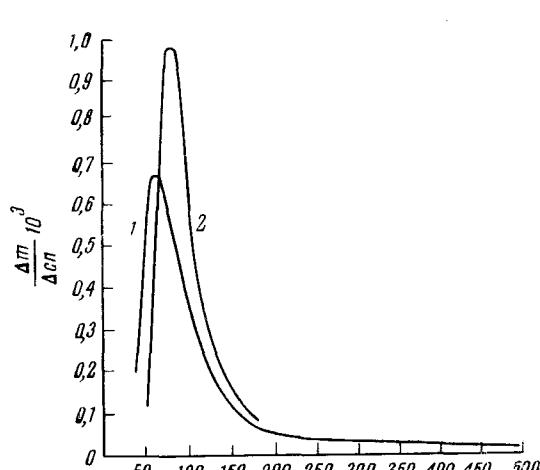


Рис. 14. Фракционный состав полигексаметиленсебацинамида (1), полученного путем межфазной поликонденсации и поли-е-капронамида (2)

можно указать, что коэффициент полидисперсности $\frac{M_w}{M_n}$ у первых лежит около 1,5, а для вторых — около 2,0. В таблице приведены данные исследования молекулярно-весового распределения образцов полиарилатов, полученных поликонденсацией хлорангидрида изофтальевой кислоты с двумя *бис*-фенолами в различных условиях⁵⁶.

Укажем здесь, что реакция поликонденсации при повышенной температуре, по-видимому, имеет промежуточный характер, так как здесь нет обратной деструктивной реакции между полимером и хлористым водородом, однако имеется деструктивная реакция между образующимся полимером и исходным *бис*-фенолом.

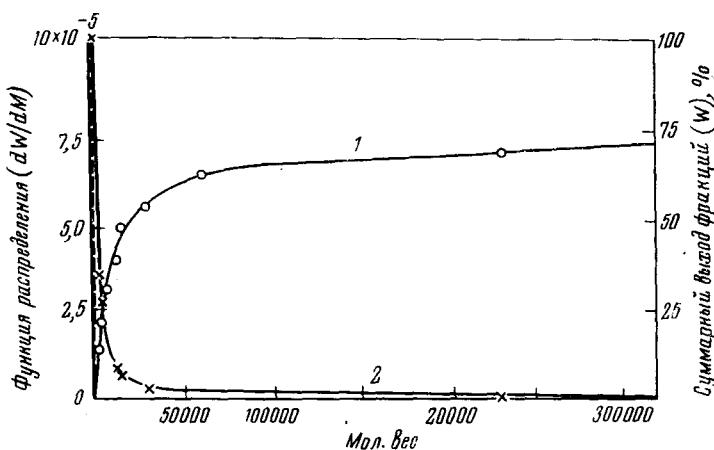


Рис. 15. Молекулярно-весовое распределение полидифенилметиlena: 1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая

Отметим здесь, что при равновесной поликонденсации получаются полиэфиры, отличающиеся меньшей полидисперсностью.

Значения коэффициента полидисперсности полиарилатов изофтальевой кислоты и диолов, полученных разными способами

Полиарилат на основе	Поликонденсация в растворе		Межфазная поликонденсация	
	M_w/M_n по фракционированию	степень завершенности реакции	M_w/M_n по фракционированию	степень завершенности реакции
<i>Бис</i> -(4-оксифенил)-метана	1,52	0,9795	2,03	0,9934
2,2- <i>бис</i> -(4-оксифенил)-пропана	1,68	0,9845	2,06	0,9810
То же	1,60	0,9818	2,03	0,9855

Как видно из этой таблицы, в случае полиарилатов, полученных межфазной поликонденсацией, распределение по молекулярным весам приближается к тому, что предсказывает теория, выдвинутая Флори¹.

В случае полiamидов отмечено значительное различие в полидисперсности продуктов, полученных путем межфазной поликонденсации и при высоких температурах.

На рис. 14 показаны кривые, характеризующие фракционный состав нислигексаметиленсебацинамида, полученного межфазным путем, и поли- ϵ -капронамида, полученного в расплаве⁵⁷. Ясно видно значительно более широкое распределение у продуктов межфазной поликонденсации.

Исследование полимеров, полученных путем полирекомбинации, показало, что они отличаются еще более высокой степенью полидисперсности.

Распределение по молекулярным весам полидифенилметилена, как это показано на рис. 15, является очень широким²⁹. Коэффициент полидисперсности, вычисленный для этого полимера, оказался равным 43. Следовательно, он напоминает в этом отношении полиэтилен высокого давления, имеющий очень широкое распределение по молекулярным весам.

В заключение следует отметить, что рассмотрение имеющихся данных позволяет выявить ряд специфических особенностей, отличающих неравновесную поликонденсацию. На основании рассмотренного материала следует сделать вывод, что возникла новая область реакции поликонденсации — неравновесная поликонденсация, дальнейшее развитие которой и изучение ее закономерностей позволят еще шире использовать этот новый путь синтеза полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Chem. Rev., **39**, 137 (1946).
2. В. В. Коршак, Усп. химии, **21**, 121 (1952).
3. W. H. Carothers, Chem. Rev., **8**, 353 (1931).
4. G. V. Schulz, Ztschr. phys. Chem., **A182**, 197 (1938).
5. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, *Polyesters*, Pergamon Press, Oxford — London — Edinburg — New York — Paris — Frankfurt, 1965, стр. 72—153.
6. В. В. Коршак, В сб. Итоги науки. Химические науки. 7. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 9—47.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958 г., стр. 14—180.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды. Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 13—153.
9. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 92.
10. P. W. Morgan, SPE J., **15**, 485 (1959).
11. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов, Усп. химии, **30**, 593 (1961).
12. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий, Высокомол. соед., **3**, 1369 (1961).
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 636.
14. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, *Polyesters*, Pergamon Press, Oxford — London — Edinburg — New York — Paris — Frankfurt, 1965, стр. 452.
15. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., **2A**, 2693 (1964).
16. К. А. Анидианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 18.
17. Z. Lasocki, S. Chrzcizowicz, J. Polymer Sci., **59**, 259 (1962).
18. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2223.
19. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, ДАН, **136**, 1342 (1961).
20. V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov, J. Polymer Sci., **40**, 1315 (1964).
21. A. Hay, J. Org. Chem., **25**, 1275 (1960).
22. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1905.
23. V. V. Korshak, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudrjavtsev, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, Preprint, 335.
24. P. Kovacic, A. Kyriakis, J. Am. Chem. Soc., **85**, 454 (1963).
25. T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Hugggett, J. F. Kincaid, J. Polymer Sci., **31**, 173 (1958).
26. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, ДАН, **121**, 299 (1958).

27. V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva, *J. Polymer Sci.*, **52**, 213 (1961).
28. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский, *ДАН*, **158**, 915 (1964).
29. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомол. соед., **6**, 1848 (1964).
30. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, *ДАН*, **149**, 602 (1963).
31. V. V. Korshak, E. S. Krongaus, A. M. Berlin, *J. Polymer Sci.*, **3A**, 2425 (1965).
32. В. В. Коршак, Е. А. Пожильцова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1950**, 412.
33. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, А. А. Изынеев, *Авт. свид. СССР № 170659*.
34. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, *ДАН*, **163**, 116 (1965).
35. В. С. Якубович, Г. В. Мясников, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, *ДАН*, **159**, 630 (1964).
36. I. Iwakura, K. Ino, I. Imai, *J. Polymer Sci.*, **2A**, 2605 (1964).
37. H. Vogel, C. S. Marvel, *Там же*, **50**, 511 (1961).
38. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, Высокомол. соед., **7**, 280 (1965).
39. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Курашев, *Там же*, **7**, 285 (1965).
40. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 1828.
41. L. Amborski, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Developm.*, **2**, 189 (1963).
42. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, Высокомол. соед., **1**, 1774 (1959).
43. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **2A**, 1157 (1964).
44. V. V. Korshak, E. S. Krongaus, A. A. Rusanov, см. ²³, Р. 316.
45. I. Mulvaney, C. S. Marvel, *J. Org. Chem.*, **26**, 95 (1961).
46. H. Brown, *J. Polymer Sci.*, **44**, 9 (1960).
47. J. K. Stille, J. R. Williamson, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3867 (1964).
48. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Высокомол. соед., **1**, 500 (1959).
49. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомол. соед., **2**, 984 (1960).
50. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, *ДАН*, **147**, 1365 (1962).
51. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov, см. ²³, Р. 274.
52. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомол. соед., **6**, 1987 (1964).
53. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, *ДАН*, **56**, 169 (1947).
54. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, *ДАН*, **48**, 36 (1945).
55. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 299—305.
56. В. В. Коршак, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, В сб. «Гетероцепные соединения», Изд. «Наука», М., 1964, стр. 29.
57. Т. И. Шейн, Н. Д. Каторжнов, Г. И. Кудрявцев, Хим. волокна, **1963**, № 1, 17.
58. Англ. пат. 811758 (1959); С. А., **53**, 14582 (1959).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва