

IV. КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Обычно при рассмотрении механизма поликонденсации принимают в согласии с экспериментом, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации (принцип Флори). Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и концентрациями функциональных групп.

1. Линейная поликонденсация. Скорость линейной поликонденсации измеряется скоростью изменения концентрации одной из расходуемых в реакции функциональных групп (C_a или C_b):

$$-\frac{d[C_a]}{dt} = -\frac{d[C_b]}{dt} = k'[C_{кам}][C_a][C_b] \quad (33)$$

где k' — константа скорости. $[C_{кам}]$ — концентрация катализатора, которую принимают постоянной в течение всего процесса. Если $[C_a]=[C_b]=[C]$, то:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (33a)$$

где $k=k'[C_{кам}]$. Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты, кислые соли и т.д.

После интегрирования уравнения (33) получим:

$$kt[C_0] = \frac{q}{1-q} \quad (34)$$

где $q = \frac{[C_0]-[C]}{[C_0]}$ — глубина превращения. $[C_0]$ и $[C]$ — начальная и текущая концентрации функциональных групп, соответственно.

Уравнение (34) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции. Кинетические характеристики этих процессов сильно различаются. Равновесные процессы характеризуются малыми скоростями ($k \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$ л/моль·с) и сравнительно высокими значениями энергии активации (85÷170 кДж/моль); они могут быть экзо- и эндотермическими. Для большинства случаев неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости (k достигает 10^5 л/моль·с) и низкие значения энергии активации (8÷40 кДж/моль); эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.

Средняя степень полимеризации образующегося полимера \bar{P}_n в отсутствие реакций обратной росту выражается в виде:

$$\bar{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[C_0]t \quad (35)$$

В соответствии с этим определением величина \bar{P}_n для поликонденсационных процессов учитывает вклад всех n -меров, включая вклад молекул мономеров, присутствующих в реакционной среде. (Напомним, что для полимеризационных процессов эта величина характеризует только молекулы полимера без учета вклада молекул мономера). Как видно из уравнения (35) \bar{P}_n линейно возрастает во времени реакции, эксперимент (рис. 7) хорошо подтверждает этот результат.

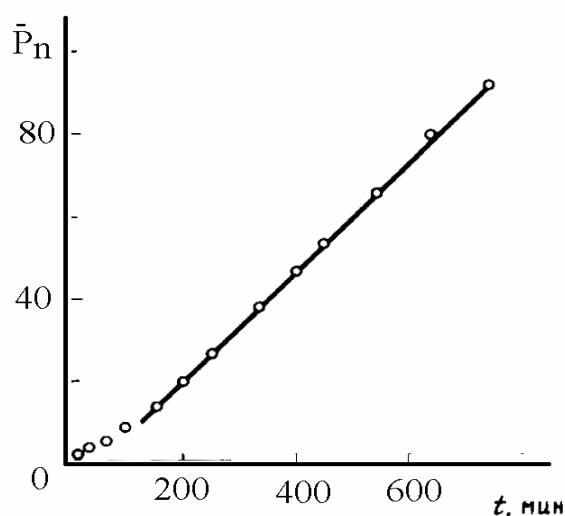


Рис. 7. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от времени реакции при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля при 109°C , $[n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SOOH}] = 0,4$ моль%.

Из уравнения (35) следует, что высокомолекулярные продукты могут быть получены только при степенях превращения близких к 1 ($q > 0.95$). При меньших степенях превращения образуются лишь олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при самых малых степенях превращения).

В соответствии с уравнением (35) при линейной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом q . Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей 10^3 очень трудно. Одна из причин этого — трудность достижения строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за протекания побочных реакций. Если стехиометрия не соблюдается так, что, например $[C_a] < [C_b]$, то значение среднечисловой степени полимеризации выражается уравнением:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \quad (36)$$

где $r = \frac{[C_a]}{[C_b]} < 1$ — отношение исходных концентраций функциональных групп. Зависимость

предельного значения степени полимеризации от r , которое может быть достигнуто при $q = 1$, т.е. после исчерпания всех функциональных групп, присутствовавших в исходной реакционной смеси в недостатке, представлена на рис. 8. Видно, что для получения продуктов высокой молекулярной массы состав смеси должен быть весьма близок к стехиометрическому, например, для $r = 0.82$ $\bar{P}_n = 10$, для $r = 0.98$ $\bar{P}_n = 100$, а $\bar{P}_n = 1000$ достигается только при $r = 0.998$.

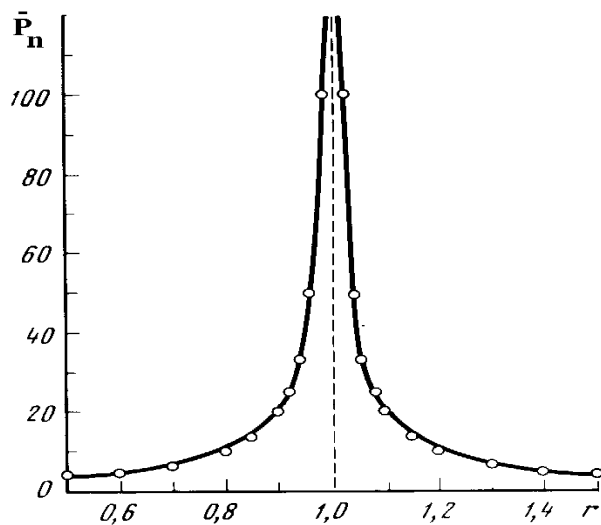


Рис. 8. Влияние стехиометрического соотношения бифункциональных реагентов на степень полимеризации \bar{P}_n при поликонденсации.

Причиной понижения \bar{P}_n может быть, в частности, присутствие монофункциональных веществ, присоединение которых к концу растущей цепи приводит к образованию неактивных концов. Монофункциональные соединения могут образовываться в реакционной системе в результате побочных реакций, например, декарбоксилирования карбоксильных групп при повышенных температурах. В некоторых случаях небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров. Такие добавки называют стабилизаторами молекулярных масс. Зависимость \bar{P}_n от степени превращения при поликонденсации в присутствии монофункциональных соединений также выражается

уравнением (36), где $r = \frac{[C_a]}{([C_a] + [C_x])}$, а $[C_x]$ — концентрация монофункциональной добавки.

Другой причиной ограничения растущих цепей при поликонденсации являются реакции циклизации. В отличие от линейной конденсации при циклизации реагируют функциональные группы одной и той же молекулы, приводящие к образованию циклов, не способных к дальнейшему росту цепей.

Основными факторами ограничения молекулярной массы при линейной равновесной поликонденсации являются обратимость основной реакции, а также деструкция образовавшихся макромолекул в результате их побочных реакций с низкомолекулярными веществами.

В отсутствии побочных реакций предельно достижимая степень полимеризации при равновесной поликонденсации определяется термодинамическими факторами и может быть выражена уравнением:

$$\bar{P}_n \cong \sqrt{\frac{K}{\nu}} \quad (37)$$

где K — константа поликонденсационного равновесия, ν — молярная доля низкомолекулярного продукта реакции сосуществующего в системе в равновесии с полимерным продуктом.

Из уравнений (36) и (37) следует что, для достижения достаточно высоких значений молекулярной массы при обратимой поликонденсации необходимо тщательно удалять низкомолекулярный продукт реакции. Так, для получения сложных полиэфиров с $\bar{P}_n \geq 100$ ($K=4.9$ при 280°C) содержание воды в реакционной системе в конце реакции не должно превышать несколько тысячных долей процента. Однако на практике при равновесной поликонденсации степень полимеризации обычно не достигает предельных значений, определяемых константами поликонденсационного равновесия, из-за конкуренции реакций роста макромолекул с параллельно протекающими побочными процессами, приводящими к дезактивации функциональных групп. В большинстве случаев молекулярная масса поликонденсационных полимеров определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами и стехиометрией состава мономерной смеси.

Как обратимая, так и необратимая поликонденсация приводит к получению неоднородных по молекулярной массе продуктов. Статистический вывод функции распределения в предположении выполнения принципа равной реакционной способности функциональных групп (принципа Флори) приводит к "наиболее вероятному распределению", выражаемому формулами:

$$N_x = q^{x-1}(1-q) \quad (38 \text{ а})$$

$$W_x = xq^{x-1}(1-q)^2 \quad (38 \text{ б})$$

где N_x — численная, а W_x — весовая доля фракции со степенью полимеризации x , q — степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу. Напомним, что распределение того же типа получается при радикальной полимеризации в случае обрыва цепи по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

Теоретические кривые числовой и весовой функций распределения по молекулярным массам при разных значениях q приведены на рис. 9.

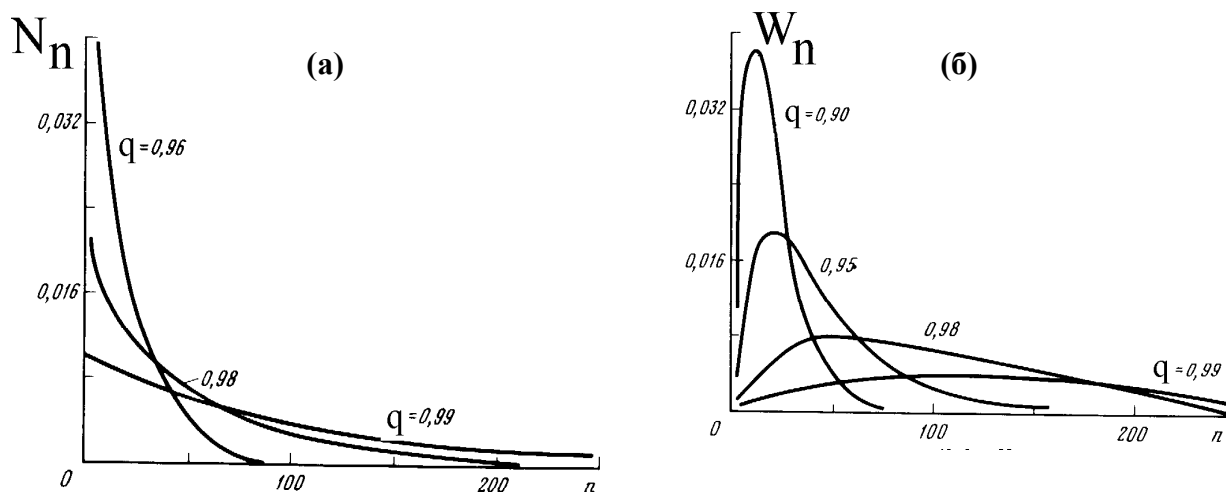


Рис. 9. Числовая (а) и весовая (б) функции ММР продуктов поликонденсации при различных степенях превращения.

Рассмотренные выше кинетические закономерности линейной поликонденсации выполняются при соблюдении принципа Флори. На самом деле во многих системах наблюдаются отклонения от принципа равной реакционной способности функциональных групп, чаще всего связанные с "эффектом соседа" (подробнее смотри раздел "Химические свойства полимеров"). Так, в мономерах ароматического ряда (например, хлорангидрида терефталевой кислоты) превращение первой функциональной группы обуславливает изменение реакционной способности оставшейся функциональной группы. Кинетические закономерности таких процессов более сложны.