

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ МЕЖФАЗНОМ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИАМИДОВ

*Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий*

Метод межфазной поликонденсации (поликонденсация на границе раздела двух фаз) имеет ряд преимуществ по сравнению с ранее применявшимися способами поликонденсации в расплаве и растворе. Одним из наиболее существенных преимуществ этого метода является возможность получения более высокомолекулярных продуктов, чем при поликонденсации в расплаве и растворе. Особенно ценно то, что при межфазной поликонденсации возможно получение высокомолекулярных термостойких полимеров, что практически невозможно при других способах проведения реакции поликонденсации. Однако и при межфазном варианте проведения процесса поликонденсации для получения высокомолекулярных полимеров необходимо соблюдение определенных условий реакции. Эти условия, способствующие получению наиболее высокомолекулярных продуктов, вытекают из механизма и особенностей межфазной поликонденсации. Поэтому изучение факторов, влияющих на молекулярный вес полимера, будет способствовать выяснению механизма межфазной поликонденсации. Молекулярный вес является наиболее важной характеристикой высокополимера и очевидно, что подбор условий для получения высокомолекулярных полимеров является одной из важнейших задач в области межфазной поликонденсации.

В ряде работ, посвященных межфазной поликонденсации, в том числе в обзорной статье Моргана [1], перечисляются факторы, имеющие наибольшее значение при межфазной поликонденсации. К числу таких факторов Мортан относит: скорость химического взаимодействия компонентов, чистоту исходных продуктов и растворителей, скорость диффузии мономеров и побочных продуктов, отношение концентраций реагентов в двух фазах, относительную скорость гидролиза реагентов и, наконец, природу органической фазы.

Природа органической фазы при межфазной поликонденсации имеет огромное значение для образования высокомолекулярных продуктов. Ряд авторов отмечает, что высокомолекулярные продукты получаются лишь при условии, если органическая фаза способна растворять полимер или вызывать его набухание. Это отмечалось Морганом [1] для реакции межфазного получения полиамидов и полиэфиров, а также Кониксом [2] для случая получения полиэфиров. Однако вопрос о влиянии природы органической фазы и, в частности, растворяющей способности последней по отношению к полимеру при межфазной поликонденсации до сих пор еще недостаточно ясен и конкретизирован.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния растворяющей способности органической фазы на величину молекулярного веса при межфазной поликонденсации. Работа проведена на примере полиамидов.

### Методика и результаты опытов

Нами исследовалась зависимость величины молекулярных весов полiamидов (полигексаметиленсебацинамида, полиэтилентерефталамида, полин-фенилентерефталамида) от растворяющей способности органической фазы при межфазной поликонденсации соответствующих диаминов и хлорангидридов.

Реакцию межфазной поликонденсации проводили при перемешивании. Для растворения хлорангидрида соответствующей дикарбоновой кислоты применяли смесь дибутилового эфира и трикрезола, в которой менялось содержание трикрезола. Увеличение содержания трикрезола в смеси позволяло увеличивать растворяющую способность растворителя. Применение в качестве органической фазы бинарной смеси позволяет плавно изменять ее растворяющую способность, не меняя существенно другие ее характеристики, как это имело бы место при применении в качестве органической фазы органических соединений различного типа.

Навеску хлорангидрида дикарбоновой кислоты растворяли в 100 мл растворителя ( $0,025\text{ M}$  раствор); навеску соответствующего диамина растворяли в 100 мл дистиллированной воды ( $0,050\text{ M}$  раствор). Соотношение компонентов реакции (1 моль хлорангидрида дикарбоновой кислоты на 2 моля соответствующего диамина) взято с целью предупреждения возможности получения высокомолекулярных продуктов только благодаря эквимолярности исходных компонентов реакции, что необходимо для получения высокомолекулярных продуктов при проведении реакции поликонденсации в растворе.

Реакцию проводили при перемешивании в стакане микрорезмельчичеля при скорости мешалки 1200 об/мин. В реакционный стакан помещали раствор соответствующего диамина и затем при врачающейся мешалке приливали раствор хлорангидрида дикарбоновой кислоты. Реакция продолжалась 15 мин. при  $25^\circ$ . Полученный полимер отфильтровывали, промывали спиртом в аппарате Сокслета в течение 10–12 час., сушили спачала при  $80^\circ$  и затем до постоянного веса в экскаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Характеристическую вязкость растворов полимеров в концентрированной серной кислоте определяли обычным методом в капиллярном вискозиметре Оствальда.

На рис. 1 представлена зависимость молекулярных весов полученных полимеров от содержания трикрезола в органической фазе. Из рисунка видно, что с увеличением растворяющей способности органической фазы молекулярные веса полiamидов вначале увеличиваются, а затем убывают. Если максимумы на кривых 1 и 2 лежат в пределах ошибки опыта, то максимум на кривой 3 значительно превышает ошибку опыта. На рис. 1 видно, что применение в качестве органической фазы очень «плохого» или очень «хорошего» растворителя для полимера приводит к получению сравнительно низкомолекулярных продуктов. Если бы для эксперимента был применен не дибутиловый эфир, а растворитель с еще меньшей растворяющей способностью (например, диэтиловый эфир, от применения которого мы отказались в связи с его большой летучестью), то максимумы на приведенных кривых были бы выражены еще более ярко. Таким образом, для

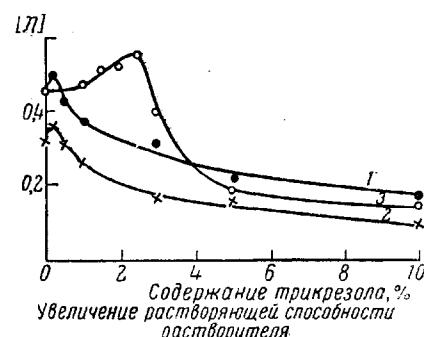


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полiamидов от растворяющей способности органической фазы:  
1 — полигексаметиленсебацинамид; 2 — полиэтилентерефталамид; 3 — полин-фенилентерефталамид

получения полиамидов максимального молекулярного веса при межфазной поликонденсации диаминов и хлорангидридов растворяющая способность органической фазы должна быть оптимальной.

### Обсуждение результатов

Механизм межфазной поликонденсации детально до сих пор не изучен. Но можно считать установленным тот факт, что при межфазной поликонденсации диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот происходит диффузия диамина из водной фазы в органическую. Эта диффузия, протекающая вначале очень быстро, обусловлена коэффициентом распределения диамина между водной и органической фазами ( $K = c_{\text{вода}}/c_{\text{орг}}$  колеблется от 500 до 2 в зависимости от химического строения диамина и его концентрации) и сдвигом равновесия распределения диамина за счет быстро протекающей химической реакции.

При диффузии диамина в органическую фазу он непосредственно вблизи границы раздела реагирует с молекулами хлорангидрида кислоты, образуя на границе тонкую пленку полимера, и дальнейшая реакция может протекать только при условии диффузии диамина через эту пленку. Одним из нас совместно с Кругловой [3] было высказано мнение, что при межфазной поликонденсации диаминов и хлорангидридов весьма вероятна двусторонняя диффузия двух компонентов; диамин дифундирует из водной в органическую фазу через полимерную пленку, а хлорангидрид дифундирует из органической фазы в пленку до границы раздела. Качественные выводы с учетом двусторонней диффузии те же, что при односторонней диффузии диамина.

Реакция образования полимера в пленке объясняет основные особенности межфазной поликонденсации. Поскольку компоненты, проходя через пленку, реагируют в основном с концевыми хлорангидридными и аминными группами макромолекул, образовавших пленку, а реакция мономеров друг с другом в объеме органической фазы затруднена, то в рассматриваемом случае реакция роста цепей макромолекул значительно превалирует над реакцией образования новых макромолекул, что ведет к получению высокомолекулярных продуктов. Концентрация компонентов в определенных пределах не будет сильно влиять на молекулярный вес, так как это изменит лишь незначительно скорость и величину диффузионных потоков через полимерную пленку; превалирующая роль реакций роста макромолекул при этом сохранится.

Свойства полимерной пленки, ее проницаемость по отношению к диамину и хлорангидриду, зависящая от набухаемости данного полимера в органической фазе, будут влиять на молекулярный вес полимера. Когда полимер очень плохо набухает в органической фазе, то диффузия диамина в органическую фазу и в пленку полимера затрудняется даже в случае, если пленка состоит из низкомолекулярного продукта. Диффузия хлорангидрида в полимерную пленку в этом случае также затруднена. В результате затрудняется рост полимерных цепей, который может происходить только, как мы уже отмечали, в результате взаимодействия активных концевых групп полимерной цепи с молекулами диамина и хлорангидрида. В случае очень плохой набухаемости полимера реакция проходит только на границе раздела двух жидкостей и дальнейший рост полимерной цепи прекращается. В этом случае должен быть мал и выход полимера.

При увеличении растворяющей способности органической фазы проницаемость полимерной пленки для мономеров увеличивается; в связи с этим появляется возможность роста макромолекулы в пленке и молекулярный вес полимера увеличивается. Это наблюдается на опыте, как это видно из рис. 1. Сильное увеличение набухаемости полимера настолько ускоряет диффузию компонентов через пленку, что они как бы «проскальзывают» сквозь нее, в результате чего реакция активных концевых групп

полимерной цепи с мономерами становится маловероятной. Более вероятна в этом случае непосредственно реакция мономера с мономером, протекающая в некоторой части объема фаз с образованием низкомолекулярных продуктов. В данном случае значительно уменьшается регулирующая роль границы раздела фаз и полимерной пленки — реакция приближается к реакции поликонденсации в растворе. Таким образом, видно, что при очень «плохой» и очень «хорошей» растворяющей способности органической фазы по отношению к полимеру молекулярный вес полиамидов должен быть минимальным. Максимальные молекулярные веса требуют определенной растворяющей способности органической фазы по отношению к полимеру, что видно из рис. 1.

Так как при увеличении растворяющей способности растворителя облегчается контакт мономеров в реакции, выход продуктов реакции должен с увеличением растворяющей способности растворителя возрастать, как это и подтверждает рис. 2, показывающий зависимость выхода поли-*n*-фенилентерефталамида от растворяющей способности органической фазы.

Наиболее сильно влияние растворяющей способности органической фазы должно сказываться для полимеров с жесткими цепями, диффузия через которые затруднена. Поэтому для получения таких полимеров с максимальными молекулярными весами должны быть применены растворители с большой растворяющей способностью. Действительно, максимум для поли-*n*-фенилентерефталамида на рис. 1 сдвинут вправо и выражен гораздо резче, чем для двух других полиамидов. Из всего сказанного вытекает, что факторы, влияющие на диффузию компонентов через полимерную пленку, будут влиять на величину молекулярных весов образующихся полимеров.

Поскольку повышение температуры реакции ведет к увеличению растворяющей способности органических растворителей (а значит и к увеличению скорости диффузии мономеров), то можно предсказать влияние температуры реакции на величину молекулярных весов полиамидов в зависимости от применения для реакции плохих или хороших растворителей. При увеличении температуры реакции для плохого растворителя произойдет увеличение его растворяющей способности и молекулярный вес в этом случае возрастет. При увеличении температуры реакции для случая хорошего растворителя молекулярный вес должен упасть. Результаты соответствующих опытов приведены в таблице.

#### Влияние температуры реакции на молекулярный вес поли-*n*-фенилентерефталамида, полученного межфазной поликонденсацией

Температура реакции, °С	Характеристическая вязкость полимера в серной кислоте	
	органическая фаза — дибутиловый эфир «плохой» растворитель	органическая фаза — дибутиловый эфир + три- крезол (3 об.%) «хороший» растворитель
5	0,405	0,405
20	0,560	0,355
45	0,610	0,330

Как следует из таблицы, молекулярный вес поли-*n*-фенилентерефталамида при применении чистого дибутилового эфира (плохой растворитель) возрастает с увеличением температуры, а при применении смеси 97 %



Рис. 2. Зависимость выхода поли-*n*-фенилентерефталамида от растворяющей способности органической фазы

дибутилового эфира и 3% трикрезола (хороший растворитель) молекулярный вес с увеличением температуры реакции уменьшается. Это еще раз подтверждает положение о том, что диффузия мономеров влияет на величину молекулярного веса полiamидов и должна иметь оптимальную величину.

Диффузию мономеров через полимерную пленку можно регулировать не только изменением растворяющей способности органической фазы, но и другими методами, например, воздействием ультразвука. Мы провели опыты по изменению диффузии мономеров при помощи ультразвука, не изменения при этом растворяющей способности растворителя. В качестве

источника ультразвука мы применяли кварцевый вибратор, возбуждаемый на основной частоте 800 кгц от стандартного высокочастотного генератора. Опыты проводили при перемешивании в стакане (с числом оборотов мешалки 2000 об/мин.) в течение 15 мин. при 25°. Ультразвук включали в начале реакции и его воздействие продолжалось 5 мин. Интенсивность ультразвука нами характеризовалась величиной напряжения питания анода высокочастотного генератора. Мы изучали зависимость величины молекулярного веса полимера от интенсивности ультразвука. Результаты опытов приведены на рис. 3.

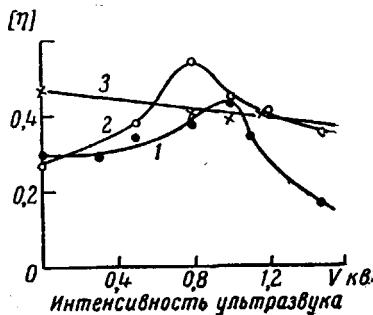


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полiamидов от интенсивности ультразвука

1 — полигексаметилентерефталамид, органическая фаза — дибутиловый эфир; 2 — поли-n-фенилентерефталамид, органическая фаза — дибутиловый эфир; 3 — поли-n-фенилентерефталамид, органическая фаза — смесь из 97% дибутилового эфира и 3% трикрезола

теля, отвечающего составу, лежащему справа от максимума (т. е. хорошего растворителя) рис. 1, под действием ультразвука мы не получаем максимум на кривой. Молекулярный вес в этом случае плавно уменьшается, что видно из кривой 3 на рис. 3. Благодаря действию ультразвука скорость диффузии мономеров увеличивается. Поэтому при изменении диффузии при помощи ультразвука мы наблюдаем те же закономерности, как и в случае изменения растворяющей способности органической фазы.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при межфазной поликонденсации диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот диффузия компонентов и влияющая на последнюю растворяющая способность органической фазы должны быть оптимальными. Этот оптимум растворяющей способности органической фазы может меняться в зависимости от температуры (что нами было показано выше), концентрации компонентов в фазах, наличия высылающих агентов и других факторов, прямо или косвенно влияющих на диффузию компонентов.

Кроме поставленной нами задачи, данная работа позволяет сделать более конкретный вывод о месте протекания реакции. В работах [1,2] не говорится о том, протекает ли реакция на границе раздела двух жидкостей или в полимерной пленке. Из изложенных нами экспериментальных данных однозначно следует, что в случае межфазного образования полiamидов реакция протекает в полимерной пленке. Образование полимера на границе раздела двух жидкостей является лишь начальной стадией процесса. Этот же вывод был сделан в работе [3].

В заключение отметим, что выводы, сделанные в данной работе, нельзя формально переносить на все случаи межфазной поликонденсации, например, образование полиэфиров. Имеющиеся данные позволяют пред-

полагать, что образование полиэфиров в значительной степени происходит на границе раздела двух жидкостей, а не в полимерной пленке. В этом случае зависимость молекулярного веса от растворяющей способности может быть иной. В частности, можно предполагать, что в этом случае органическая фаза должна возможно лучше растворять образующийся полимер, чтобы обнажить поверхность раздела для последующего роста макромолекул. Однако выяснение этого вопроса требует специального исследования.

В экспериментальной части работы принимала участие В. П. Иванова.

Авторы благодарят Г. А. Кузнецова за помощь при работе с ультразвуковой установкой.

### Выводы

1. Изучено влияние растворяющей способности органической фазы на молекулярные веса полиамидов при реакции межфазной поликонденсации.
2. Показано, что молекулярные веса полиамидов имеют максимальное значение при определенной (оптимальной) растворяющей способности растворителя, примененного в качестве органической фазы.
3. Показано влияние ультразвука на молекулярные веса полиамидов при межфазной поликонденсации.
4. Показано, что межфазная поликонденсация хлорангидрида и диамина протекает преимущественно в пленке полимера.

Научно-исследовательский  
институт синтетических смол  
г. Владимир

Поступила в редакцию  
19 I 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
2. A. Conix, Industr. Engng. Chem., 51, 105, 1959.
3. Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомолек. соед., 2, 704, 1960.

### THE EFFECT OF THE SOLVENT CAPACITY OF THE ORGANIC PHASE IN THE INTERFACIAL SYNTHESIS OF POLYAMIDES

*L. B. Sokolov, L. V. Turetskii*

#### S u m m a r y

A study has been made of the effect of the solvent capacity of the organic phase on the molecular weight of polyamides in interfacial polycondensation. The molecular weights have been shown to have maximum values at definite (optimal) values for this capacity. The effect of temperature and ultrasonic waves on the molecular weights of polyamides in relation to the properties of the solvent used as organic phase has been investigated.