

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ<sup>1</sup>

Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов

Разработанный в последнее время новый метод проведения реакции поликонденсации на границе раздела фаз является очень перспективным и многообещающим не только для получения обычных полиамидов типа найлонов, но главным образом для получения разнообразных классов полимеров, в частности полиамидов и полиэфиров, которые нельзя получить обычными методами поликонденсации. Особенно это относится к высокоплавким полимерам, температура разложения которых ниже температур плавления [1]. Очевидно, что только при помощи этого метода и возможно получение таких полимеров.

Другой особенностью этой реакции, обусловившей обширные исследования в этой области, является ее легкое экспериментальное осуществление. Принципиально, для получения полимеров достаточно слить два несмешивающихся между собой раствора, в каждом из которых соответственно должны содержаться (например, в случае получения алифатических полиамидов) дихлорангидрид дикарбоновой кислоты и диамин. Наряду с этим хорошо известно, что, несмотря на кажущуюся простоту реакции, как свойства, так и выходы получаемых полимеров сильно зависят от условий проведения реакции [2]. Поскольку существует большое число факторов (характер и количество детергентов, рН среды, растворители, температура и др.), оказывающих влияние на течение реакции, выбор оптимальных условий проведения реакции производился в основном эмпирическим путем. Существующее положение, что характер реакции в основном определяется свойствами поверхности раздела (устойчивость, поверхностное натяжение и др.) независимо от того, является ли оно правильным, носит только общий характер и поэтому не может дать указаний о специфике влияний каждого из факторов, что крайне необходимо для выяснения характера влияния каждого из этих факторов на течение реакции. Исходя из этих соображений, мы попытались разработать методику изучения кинетики такой реакции в зависимости от условий ее проведения, однако при этом мы столкнулись с большими затруднениями. Обычные методы, используемые для изучения реакции поликонденсации, здесь оказались принципиально неприменимыми.

Требовался совсем иной подход к решению этой задачи. На первый взгляд казалось бы удобным в качестве критерия скорости реакции использовать метод измерения толщины пленки образующегося полимера. К сожалению, проверка показала, что, помимо очень больших экспериментальных затруднений при решении этой задачи, толщина пленки не может являться однозначным критерием скорости реакции. При выборе критерия, характеризующего скорость течения реакции, мы исходили из

<sup>1</sup> В работе принимала участие Е. П. Санугольцева

следующих соображений: реакция может иметь место только тогда, когда молекула диамина вступает во взаимодействие с молекулой дихлорангидрида. Особенности течения реакции в основном обусловлены различиями в скорости перехода молекул диамина в фазу органического растворителя, что зависит от влияния вышеуказанных факторов. Характер течения реакции также будет зависеть от особенностей фазы органического растворителя, которая также должна оказывать влияние на скорость перехода молекул диамина в эту фазу. Поэтому мы считаем возможным, в первом приближении (или даже более точно), в качестве критерия скорости реакции использовать данные об изменении концентрации диамина в любой момент течения реакции. Очевидно, чем больше глубина реакции, тем больше убыль концентрации диамина.

Изменение концентрации диамина в процессе реакции определяли на основании измерения электропроводности водной фазы диамина. Предварительными опытами была показана полная применимость метода к решению этой задачи. Первый этап исследования в этой области, излагаемый в настоящей статье, ставил своей целью разработку метода измерения электропроводности и получения сравнительных данных для разных систем, а не строгой количественной обработки кинетических данных, что будет проведено позднее. Поэтому основными нашими задачами являлись: 1) разработка надежной методики измерения; 2) доказательство ее применимости для изучения кинетики реакции.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Изучение особенностей течения реакции проводили на системах бензольные растворы дихлорангидрида адициновой и себациновой кислот и водные растворы гексаметилендиамина. В качестве детергента было использовано четвертичное аммониевое основание типа гидроокиси триэтилбензиламмония. Изучение проводили в зависимости от концентрации дихлорангидрида, диамина и детергента. Как уже было отмечено, для целей исследования достаточно знать изменение концентрации диамина, поэтому платиновые электроды, впаянные в сосуд, погружали в водную фазу, благодаря чему отпадала необходимость перемешивания верхнего слоя — фазы органического растворителя. Это позволило существенно снизить ошибки измерения, ибо в условиях перемешивания верхней фазы возможен переход в водную фазу веществ, изменяющих ее электропроводность, что должно исказить значение концентрации диамина, определяемое значением электропроводности. Более того, нам кажется, что даже в статических условиях при отсутствии перемешивания верхней фазы (органического растворителя) возможно некоторое искажение значения электропроводности водной фазы (раствора диамина) за счет проникновения образующихся продуктов реакции в эту фазу.

При строгом количественном изучении кинетики реакции необходимо учитывать этот фактор и, если потребуется, вводить поправку. Нам казалось, что принятая нами методика вполне удовлетворяла целям сравнительного изучения. Сосуд для измерения электропроводности представлен на рис. 1. В нижней части сосуда сделано углубление для помещения магнитной мешалки, при помощи которой производили перемешивание водной фазы без захвата образующейся пленки полимера.

На первых стадиях опыта измерения производили при помощи лампового милливольтметра. Схема измерения приведена на рис. 2. Точность измерения напряжений составляла 0,2 мв. Для оценки изменения концентрации диамина в ходе реакции предварительно снимали калибровочную кривую. Проведение опытов по снятию калибровочных кривых заключалось в следующем: в 50 мл раствора диамина заданной концентрации последовательно вводили из бюретки воду порциями по 2 мл. Зная кон-

центрацию диамина и общий объем раствора, можно было для каждой точки после приливания воды рассчитать изменение концентрации.

Оказалось, что в области исследованных изменений концентрации диамина (за счет введения воды) наблюдалась линейная зависимость между изменением потенциала, отсчитываемым по милливольтметру, и количе-

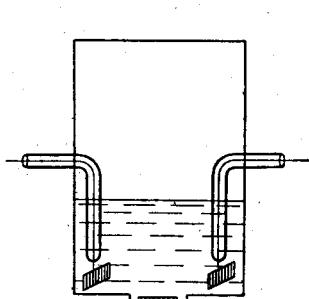


Рис. 1

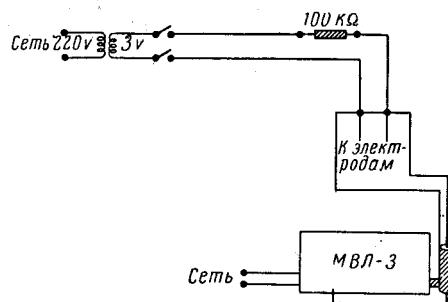


Рис. 2

Рис. 1. Сосуд для измерения электропроводности

Рис. 2. Схема измерения электропроводности при помощи лампового милливольтметра

ством введенной воды, что в принципе позволяло по изменению электропроводности вычислять количество диамина, прореагированного в каждый момент реакции. В дальнейшем, с целью усовершенствования метода измерений, ламповый милливольтметр был заменен на электронный мост. Применение этого прибора позволило повысить точность измерений

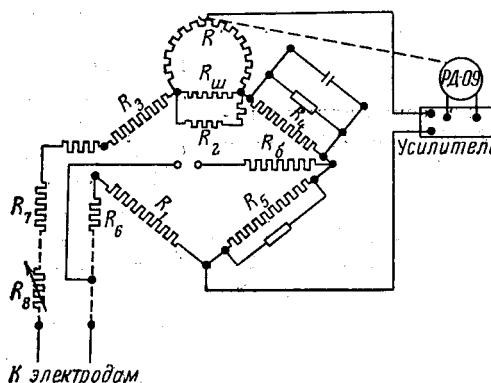


Рис. 3. Схема измерения электропроводности при помощи электронного моста

и перейти от визуальных наблюдений к автоматической записи результатов измерений на ленту. Схема моста приведена на рис. 3. Для перевода данных измерений в значения концентрации диамина предварительно снимали калибровочную кривую методом, аналогичным ранее описанному. При проведении наших опытов большое значение имел выбор методики работы. Это объясняется тем, что тотчас же после приливания раствора дихлорангидрида на поверхности раздела образуется пленка. По мере прибавления дихлорангидрида толщина пленки непрерывно увеличивается, что создает затруднение для перехода молекул диамина в фазу органического растворителя. В этом случае данные измерений должны относиться не только к кинетической, но и к диффузионной области. На первом этапе исследований при работе с ламповым милливольтметром проведение опыта заключалось в последовательном приливании

бензольного раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты в водный раствор диамина, что приводило к образованию пленки на поверхности раздела. Результаты измерений могли быть пригодны лишь для грубой сравнительной оценки. Вместе с тем их проведение позволило нам проверить принципиальную применимость этой методики измерений для исследования кинетики реакции и выбрать оптимальные условия для размеров ячейки и параметров моста. При переходе к работе по мостовой схеме мы попытались разработать методику удаления пленки по мере ее образования в процессе реакции. На основании многочисленных опытов по удалению пленки мы пришли к выводу, что независимо от способа извлечения пленки при этом возникают побочные процессы, связанные с переходом в водную фазу веществ, изменяющих ее электропроводность. Вследствие этого мы отказались от удаления пленки, образующейся в процессе реакции. Примененная нами методика заключалась в следующем: в водный раствор диамина одновременно приливали такое количество раствора дихлорангидрида, чтобы образующаяся в процессе реакции пленка не покрывала всю поверхность сосуда, что облегчало переход молекул диамина из водной фазы в фазу органического растворителя. С этой целью к 50 мл водного раствора диамина прибавляли от 0,5 до 2 мл раствора дихлорангидрида. Было показано, что наиболее полно реакция протекает при добавлении 1 мл 1%- или 2%-ного раствора дихлорангидрида. Добавление больших количеств дихлорангидрида приводит к замедлению скорости реакции, что связано с протеканием диффузионных процессов. Доказательством того, что в этих условиях реакция протекает в основном в кинетической области, служил тот факт, что после окончания опыта осторожное перемешивание пленки не изменяло электропроводности. Во всех предыдущих опытах перемешивание пленки всегда приводило к уменьшению значения электропроводности, что свидетельствовало о неполном протекании реакции. Расчеты можно было производить как по значениям сопротивления моста, так и по значениям изменения концентрации исходного раствора диамина. В первом случае следовало учитывать постоянные моста: начальное сопротивление моста и цену деления шкалы в омах. При вычислении изменения концентрации диамина в ходе реакции следовало исходить из данных калибровочной кривой. При этом мы исходили из следующего отношения, определенного экспериментальным путем: 1 деление 0,71 ом, что соответствует изменению концентрации исходного раствора диамина на 1,33%.

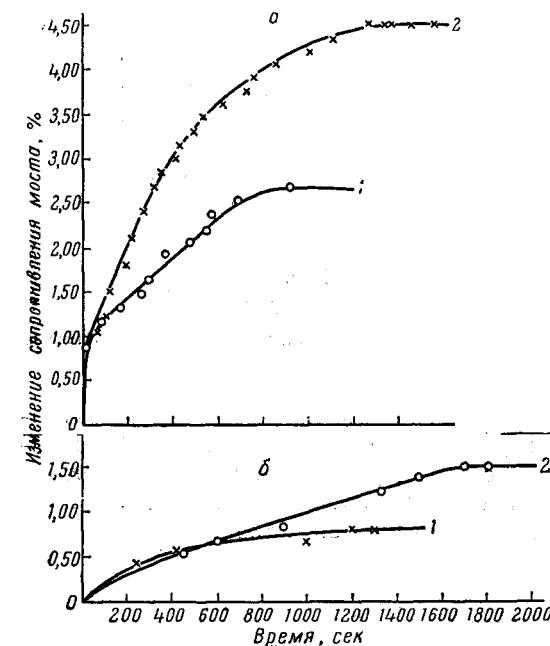


Рис. 4, а и б. Изменение сопротивления моста в зависимости от времени протекания реакции

Результаты измерений представлены на рис. 4, а, б и 5, а, б. Кривые на рис. 4, а и 5, а относятся к системам: 50 мл 1%-ного водного раствора гексаметилендиамина и 1 мл 1%-ного бензольного раствора дихлорангидрида себациновой кислоты (кривая 1); 50 мл водного раствора гексаметилендиамина и 2 мл 1%-ного бензольного раствора дихлорангидрида себациновой кислоты (кривая 2).

На рис. 4, б и 5, б изображены калибровочные кривые, полученные в результате измерений, выполненных в соответствии с описанной выше методикой. Калибровочная кривая, изображенная на рис. 4, б, соответствует 50 мл 1%-ного водного раствора гексаметилендиамина и 1 мл 1%-ного бензольного раствора дихлорангидрида себациновой кислоты. Калибровочная кривая, изображенная на рис. 5, б, соответствует 50 мл водного раствора гексаметилендиамина и 2 мл 1%-ного бензольного раствора дихлорангидрида себациновой кислоты.

циновой кислоты (кривая 2). В обоих случаях в качестве детергента в водную фазу прибавляли 0,5 мл четвертичного аммониевого основания — гидроокиси триэтилбензиламмония. На рис. 4, а результаты измерений выражены в значениях сопротивления моста, а на рис. 5, а — в значениях изменения концентрации исходного раствора диамина. Из рассмотрения рис. 5, а и 4, а следует, что характер кривых, как и следовало ожидать, не зависит от выбранной единицы измерения. Иное дело, что данные изменения концентрации необходимы при количественной обработке кинетических кривых. Кривые на рис. 4, б и 5, б относятся к системам: 50 мл 1%-ного водного раствора гексаметилендиамина и 1 мл 2%-ного бензольного раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты (кривая 2); 50 мл 1%-ного водного раствора гексаметилендиамина и 0,5 мл 2%-ного бензольного раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты (кривая 1).

В обоих случаях в качестве детергента в водную фазу вводили 0,5 мл четвертичного аммониевого основания. В данном случае наблюдаются те же закономерности, что были отмечены при рассмотрении рис. 4, а и 5, а; это является еще одним доказательством того, что измерения проводились в кинетической области, и результаты измерений являются достаточно надежными. Для оценки глубины протекания реакций в случае дихлорангидридов себациновой или адипиновой кислоты интересно сопоставить кривые рис. 4, а и 5, а с кривыми рис. 4, б и 5, б. Из рассмотрения графиков следует, что глубина реакции в случае введения 1 мл раствора дихлорангидрида себациновой кислоты выше, чем даже при введении 1 мл 2%-ного раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты. Очевидно, это объясняется значительно более высокой степенью гидролиза дихлорангидрида адипиновой кислоты, по сравнению с себациновой. Из данных измерений также следует, что в процессе реакции расход диамина должен быть значительно выше, чем дихлорангидрида карбоновой кислоты. Результаты измерений позволяют нам прийти к заключению, что выбранная нами методика измерения вполне пригодна для изучения кинетики реакции поликонденсации на границе раздела двух фаз.

Выражаем глубокую признательность В. А. Горбунову за помощь в разработке методики измерений электропроводности.

## Выводы

1. Разработана методика изучения кинетики реакции поликонденсации на границе раздела фаз, основанная на измерении электропроводности водной фазы (раствора диамина).

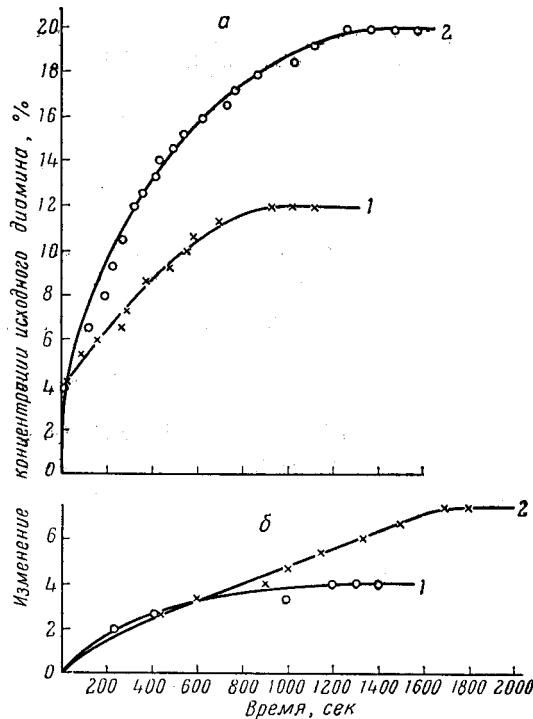


Рис. 5, а и б. Изменение начальной концентрации водного раствора гексаметилендиамина в зависимости от времени протекания реакции

2. Полученные в работе данные указывают на возможность применения этого метода для изучения кинетики реакции поликонденсации различных систем.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
10 III 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
2. Н. В. Михайлов, С. С. Николаева, В. И. Майборода, Высоко-молек. соед., 2, 989, 1960.

#### KINETIC STUDY OF INTERFACIAL POLYCONDENSATION BY MEASUREMENT OF ELECTROCONDUCTIVITY

*E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov*

#### S u m m a r y

A method has been developed for studying the kinetics of interfacial polycondensation based on measuring the electroconductivity of the aqueous phase (diamine solution).