

**О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ
РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЕЙ ПРИ МЕЖФАЗНОМ ПОЛУЧЕНИИ
ПОЛИАМИДОВ**

Л. В. Турецкий, Л. Б. Соколов

За последнее время появилось значительное число работ, посвященных межфазной поликонденсации. В результате проведенных исследований было показано, что при межфазном получении полимеров важную роль играет целый ряд факторов, как например, природа органической фазы, коэффициент распределения и другие. Поскольку реакция межфазной поликонденсации протекает непосредственно вблизи границы раздела двух жидкостей [1], естественно предположить, что явления, характерные для границы раздела фаз, оказывают влияние на протекание реакции. Ряд исследователей в своих работах [2, 3] указывал на возможность влияния поверхностного натяжения на границе раздела при межфазной поликонденсации. Однако до сих пор не установлено, как проявляется это влияние и какова его природа.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния поверхностного натяжения на границе раздела двух жидких фаз на величину молекулярного веса полимеров при межфазной поликонденсации. Работа проведена на примере синтеза полиамидов.

Экспериментальная часть

Основной трудностью при решении поставленной задачи является невозможность изменять межфазное натяжение на границе раздела жидкостей, не меняя при этом какие-либо другие условия, влияющие на реакцию межфазной поликонденсации. Опыты по изучению влияния величины межфазного натяжения на границе раздела жидкостей на молекулярный вес полиамидов проводились нами в системах, где величину межфазного натяжения изменения посредством малых по количеству добавок поверхностно-активного вещества. В этом случае влияние остальных факторов на реакцию можно считать постоянным во всех опытах.

В качестве органической фазы мы применили растворители, имеющие довольно большое поверхностное натяжение на границе с водой: октан, четыреххлористый углерод, хлорбензол.

В качестве поверхности-активного вещества применяли эмульгатор Е-30, полученный из ГДР и представляющий собой лаурилсульфат натрия (содержание не менее 92%). Применение лаурилсульфата натрия в качестве эмульгатора при межфазной поликонденсации уже описано в литературе [2], и высказано мнение, что он наиболее приемлем по своим свойствам для реакции межфазной поликонденсации.

Нами изучено влияние добавок эмульгатора, а следовательно, и влияние межфазного натяжения при синтезе поли-*n*-фенилентерфталамида (ПФТА), полизтилентерфталамида (ПЭТА) и полигексаметилентерфталамида (ПГТА). Методика синтеза полиамидов при перемешивании описана нами ранее [4]. Синтез полиамидов без перемешивания осуществлялся нами в кристаллизаторе диаметром 150 мм. Вначале в кристаллизатор наливали более тяжелую фазу, а затем осторожно по стенке приливали более легкую фазу. Образовавшуюся полимерную пленку осторожно собирали через 10 мин. после начала реакции и полимер обрабатывали обычным путем. Характеристическую вязкость полимеров определяли в концентрированной серной кислоте.

Величину межфазного натяжения на границе раздела жидкостей определяли экспериментально по методу Ребиндера (метод наибольшего давления пузырька), видоизмененному для проведения измерений на границе двух жидкостей [5]. Изме-

рить поверхностное натяжение непосредственно на границе двух фаз, применяемых при межфазной поликонденсации (раствор диамина и раствор хлорангидрида), невозможно вследствие очень быстрого образования полимерной пленки. Потому мы измеряли поверхностное натяжение модельных систем: органический растворитель — водный раствор диамина и эмульгатора. Выбор подобной модельной системы определяется тем, что на величину поверхностного натяжения в первую очередь оказывает влияние диамин, растворенный в водной фазе и способный дифундировать в органическую фазу. Хлорангидрид кислоты оказывает гораздо меньшее влияние вследствие очень малой растворимости его в воде. Измерения межфазного натяжения (см. табл. 3) показали, что межфазное натяжение на границе водный раствор диамина — органический растворитель, как правило, меньше, чем на границе вода — органический растворитель. Отклонения от этого факта наблюдаются, главным образом, для водных растворов этилендиамина, что может быть объяснено высасывающим действием этилендиамина на органический растворитель, частично растворяющийся в воде. В случае растворителей, имеющих значительную растворимость в воде (этиловый эфир), это высасывающее действие наблюдается и для других диаминов.

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса полимеров от содержания эмульгатора в водной фазе при межфазном получении полиамидов

Содержание эмульгатора в водной фазе, вес. %	Характеристическая вязкость растворов полимеров, [η]								
	ПФТА				ПЭТА		ПГТА		
	октан		четыреххлористый углерод		октан	хлорбензол	октан	четыреххлористый углерод	
	с перемешиванием	без перемешивания	с перемешиванием	без перемешивания	с перемешиванием				
0,000	0,700	0,360	0,665	0,305	0,390	0,350	0,505	0,510	
0,005	0,490	0,340	0,440	0,280	0,360	0,340	0,490	0,510	
0,010	0,440	0,320	0,345	0,210	0,340	0,400	0,460	0,510	
0,030	0,405	0,300	0,300	0,110	0,350	0,265	0,450	0,500	
0,050	0,340	0,245	0,190	0,195	0,340	0,260	0,440	0,500	
0,080	0,200	0,235	0,130	0,115	0,295	0,255	0,460	0,480	

Таблица 2

Зависимость величины межфазного натяжения от содержания эмульгатора в водной фазе для системы водный раствор диамина — органический растворитель

Содержание эмульгатора в водной фазе, вес. %	Межфазное натяжение на границе раздела: водный раствор диамина — органический растворитель, дин/см					
	октан			четыреххлористый углерод		хлорбензол
	<i>n</i> -фенилендиамин	гексаметилендиамин	этилендиамин	<i>n</i> -фенилендиамин	гексаметилендиамин	этилендиамин
0,000	33,2	29,7	49,0	40,8	40,0	38,2
0,005	23,0	28,6	27,2	34,9	38,6	18,9
0,010	15,7	24,0	26,9	23,9	29,0	9,3
0,030	13,8	15,2	14,0	12,5	28,6	6,7
0,050	7,7	14,7	13,0	10,6	26,8	5,4
0,080	7,1	9,3	8,4	4,0	18,3	4,3

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты, из которых отчетливо видно, что характеристическая вязкость полимеров (т. е. их молекулярный вес) уменьшается с увеличением содержания эмульгатора в водной фазе. Данные табл. 2 показывают, что межфазное натяжение на границе раздела жидкостей также уменьшается с увеличением содержания эмульгатора в водной фазе.

При сопоставлении данных табл. 1 и 2 отчетливо видно, что молекулярный вес полимеров, полученных межфазной поликонденсацией, уменьшается с уменьшением межфазного натяжения на границе раздела фаз. Рис. 1 графически изображает зави-

симость молекулярного веса ПФТА от величины межфазного натяжения. Из рис. 1 видно, что влияние межфазного натяжения сказывается в гораздо большей степени в тех случаях, когда синтез ПФТА осуществляется при перемешивании. Ниже мы остановимся на этом факте.

Выводы, вытекающие из результатов эксперимента, приведенного выше, мы проверили, осуществляя синтез полiamидов ПФТА, ПЭТА, ПГТА, а также полигексаметиленсебацинамида (ПГСА) при применении в качестве органической фазы растворителей, имеющих различное поверхностное натяжение на границе с водной фазой. В табл. 3 представлены результаты, показывающие влияние межфазного натяжения на свойства полiamидов, полученных межфазной поликонденсацией в таких системах.

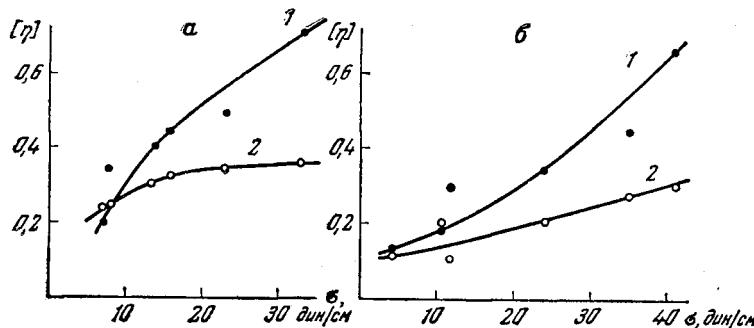


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса поли-*n*-фенилентерефталамида от величины межфазного натяжения на границе раздела жидкостей при межфазном синтезе полiamидов.

Межфазное натяжение изменяли путем добавки различных количеств эмульгатора: *a* — органическая фаза — октан; *b* — органическая фаза — четыреххлористый углерод; 1 — опыты с перемешиванием; 2 — опыты без перемешивания

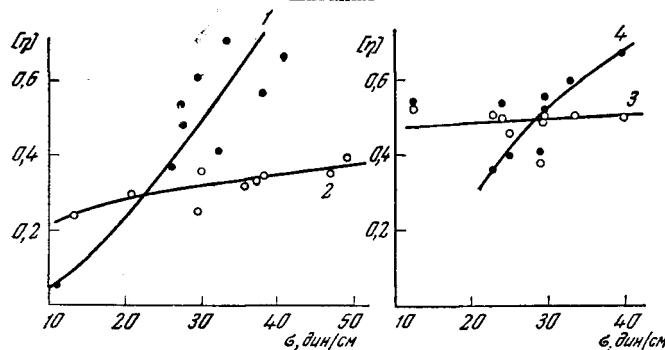


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полiamидов от величины межфазного натяжения на границе раздела жидкостей при межфазном синтезе полiamидов.

Межфазное натяжение изменяли путем изменения органической фазы: 1 — поли-*n*-фенилентерефталамид; 2 — полизифенилентерефталамид; 3 — полигексаметилентерефталамид; 4 — полигексаметиленсебацинамид

Из табл. 3 видно, что межфазное натяжение влияет только на молекулярный вес полiamидов, не оказывая сколько-нибудь заметного влияния на выход полимеров. Из табл. 3 также видно, что полученная нами на системах с эмульгатором зависимость молекулярного веса полiamida от величины поверхностного натяжения качественно сохраняется при изменении поверхностного натяжения путем замены органической фазы. Влияние межфазного натяжения на молекулярный вес полiamидов графически показано на рис. 2, из которого очевидно, что молекулярный вес полiamидов уменьшается с уменьшением межфазного натяжения на границе раздела жидкостей. Из рис. 2 также видно, что на разные полiamиды межфазное натяжение влияет по-разному. Такое различие может быть объяснено тем, что наряду с изменением межфазного натяжения в этих опытах изменялась природа органической фазы и, следовательно, ее растворяющая способность, которая весьма существенно влияет на реакцию межфазной поликонденсации [4]. В случае ПФТА, состоящего только из ароматических звеньев, влияние растворяющей способности органической фазы оказывается очень незначительным, так как для этого жесткого полимера любой из взятых нами органических растворителей является «плохим». Поэтому здесь влияние межфазного натяжения на реакцию оказывается явно и четко.

Таблица 3
Влияние величины межфазного натяжения на границе раздела двух жидкостей на свойства полiamидов при реакции межфазной поликонденсации¹

Растворитель	σ_0 , дин/см		ПФТА		ПЭТА		ПГТА		ПГСА		
	табл. [6]	измер.	σ' , дин/см	выход, %	[η]	σ , дин/см	выход, %	[η]	σ , дин/см	выход, %	[η]
Октан	50,8	39,0	33,2	80,3	0,700	49,0	82,6	0,390	29,7	69,5	0,505
Цетириххордистый углерод	45,0	45,6	40,8	64,5	0,665	47,0	75,0	0,350	40,0	96,1	0,500
<i>n</i> -Ксиол	37,7	38,0	27,4	55,5	0,480	37,2	73,2	0,330	29,8	84,0	0,520
Хлорбензол	37,4	35,5	38,2	53,8	0,565	38,2	87,6	0,350	33,5	96,0	0,505
Бензол	35,0	34,6	27,4	49,1	0,540	35,4	73,4	0,325	24,1	94,3	0,495
Метилленхорд	28,3	29,0	25,8	90,0	0,370	30,1	72,4	0,355	23,1	83,4	0,500
Хлороформ	27,7	27,5	32,6	50,6	0,440	21,2	69,0	0,300	29,3	99,0	0,380
Этиловый эфир	10,7	10,1	14,2	62,0	0,055	13,5	73,5	0,240	12,5	76,5	0,530
Дибутиловый эфир	—	—	25,6	49,0	0,605	29,6	71,6	0,250	25,4	92,5	0,455

¹ σ_0 — поверхностное натяжение на границе водный растворителе — органический растворитель, σ — поверхностное натяжение на границе водный растворитель — органический растворитель

В случае же полiamидов ПЭТА и ПГСА, имеющих в своей цепи алифатические звенья, влияние растворяющей способности органической фазы проявляется гораздо сильнее, и именно вследствие этого влияние межфазного натяжения на реакцию проявляется значительно менее четко. Казалось бы, влияние межфазного натяжения на чисто алифатический полiamид ПГСА, исходя из вышесказанного, не должно проявляться совсем, однако здесь мы наблюдаем четкую зависимость величины молекулярного веса полимера от величины межфазного натяжения. Ниже, говоря о природе влияния межфазного натяжения на реакцию межфазной поликонденсации, мы приводим объяснение этому факту.

Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что молекулярный вес полiamидов, полученных межфазной поликонденсацией, в большинстве случаев тем меньше, чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела двух жидких фаз.

Обсуждение результатов

В настоящее время можно считать установленным, что при межфазной поликонденсации большую роль играет диффузионное торможение быстропротекающей химической реакции между высокореакционноспособными мономерами [7].

Диффузионное торможение осуществляется в первые моменты реакции благодаря существованию энергетического барьера, обусловленного наличием поверхностного натяжения на границе жидкость — жидкость и в последующем полимерной пленкой, образующейся в результате реакции. Роль полимерной пленки в процессе межфазной поликонденсации была показана нами ранее [4]. Ниже, исходя из приведенных экспериментальных данных, будет рассмотрена роль поверхностного натяжения.

В результате протекания реакции поликонденсации первоначальная граница раздела жидкость — жидкость исчезает. Это происходит в первые моменты протекания реакции вследствие образования на границе раздела

полимерной пленки. Однако из приведенных экспериментальных данных видно, что межфазное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость, существующее очень непродолжительное время, тем не менее весьма существенно влияет на ход реакции. Трудно предположить, что это влияние определяется исключительно тем периодом, когда существует первоначальная граница раздела двух жидкостей, так как количество полимера (монослой или несколько слоев), образующегося в этот момент, чрезвычайно мало по сравнению со всем количеством полимера. Поэтому нужно предположить, что поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость, существующее в первый момент реакции, оказывает все же влияние на весь последующий ход реакции. Поскольку определяющим фактором при последующих стадиях межфазной поликонденсации является диффузия мономеров через полимерную пленку [4], то ясно, что структура и свойства (плотность, способность к набуханию, молекулярный вес и т. д.) полимерной пленки, образовавшейся на ранних стадиях, будет влиять на ход реакции межфазной поликонденсации в течение всего времени реакции. Поэтому следует предположить, что поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость влияет на течение реакции межфазной поликонденсации через структуру и свойства первоначально образующейся полимерной пленки.

Можно предположить, что чем больше величина межфазного натяжения на границе двух растворов реагирующих компонентов, тем более плотная и прочная пленка образуется. Межфазное натяжение влияет на расположение полимерных цепей в плоскости раздела, как бы растягивая эти цепи в этой плоскости. Подобное мнение уже было высказано Каузерсом [8]: образование высокомолекулярных полиамидов из аминокислот в живых клетках он объяснял протеканием реакции на границе раздела жир — вода. Эта граница раздела ориентирует молекулы полимера в плоскости раздела, затрудняя образование циклических продуктов. Проведенные Шпитальным, Харит, Черномордик и Кулаковой исследования [9] указывают на то, что наличие границы раздела способствует образованию высокомолекулярных продуктов: при межфазной поликонденсации циклические олигомеры образуются в значительно меньшей степени, чем при проведении реакции в растворе.

Таким образом, межфазное натяжение, влияя в значительной степени на расположение полимерных цепей, способствует пленкообразованию на границе раздела. В случае малого поверхностного натяжения образование плотной пленки, очевидно, маловероятно. Действительно, в опытах, поставленных нами по получению полиамидов на границе раздела двух несмешивающихся органических жидкостей, имеющих очень малое межфазное натяжение, мы наблюдали образование полимера в виде рыхлого геля с малым молекулярным весом.

Сказанное выше объясняет основной факт, установленный в экспериментальной части, что молекулярный вес полиамидов при межфазной поликонденсации увеличивается с увеличением поверхностного натяжения на границе жидкость — жидкость. Именно, исходя из влияния межфазного натяжения на структуру образующейся полимерной пленки, можно объяснить также сильное влияние величины межфазного натяжения на молекулярный вес полиамида ПГСА (кривая 4 на рис. 2). В зависимости от величины межфазного натяжения гибкие цепи этого полимера образуют более или менее плотную полимерную пленку, определяющую в дальнейшем ход реакции.

Наряду с влиянием на структуру полимерной пленки, определяющей впоследствии диффузию мономеров, межфазное натяжение может, вероятно, непосредственно влиять на диффузию мономеров в момент отсутствия полимерной пленки. Можно предположить, что межфазное натяжение является именно тем фактором, который определяет в этот момент величину и соответствие диффузионных потоков мономеров. Вероятно, чем больше

поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем более затруднена диффузия мономеров через границу раздела. Действительно, в литературе, посвященной изучению абсорбционных процессов [10], имеются указания на влияние величины поверхностного натяжения на коэффициент массопередачи в пленке жидкости. По данным некоторых исследователей уменьшение поверхностного натяжения повышает коэффициент массопередачи.

Таким образом, благодаря регулирующему действию поверхностного натяжения уже в первые моменты реакции возможно образование высокомолекулярных продуктов. В этот период диффузионное торможение осуществляется только за счет поверхностного натяжения на границе раздела жидкость — жидкость.

Это положение позволяет объяснить различие во влиянии межфазного натяжения на реакцию, проходящую при перемешивании или без перемешивания (см. рис. 1). Действительно, в случае проведения реакции без перемешивания непосредственное влияние поверхностного натяжения на границе двух жидкостей продолжается весьма кратковременно и поэтому сравнительно мало сказывается на величине молекулярного веса полиамида ПФТА.

Влияние поверхностного натяжения через структуру полимерной пленки в случае ПФТА маловероятно вследствие повышенной жесткости цепей этого полимера. В случае же проведения реакции в условиях быстрого перемешивания возможны частые разрывы полимерной пленки, образовавшейся на границе раздела фаз, и вследствие этого реакция протекает на границе раздела, а не в полимерной пленке; это приводит к тому, что молекулярный вес полимера весьма заметно изменяется при изменении межфазного натяжения на границе раздела двух жидкостей. Очевидно, здесь определяющим является действие межфазного натяжения как регулятора диффузии в начальный момент реакции.

В заключение отметим, что рассмотренные и изученные нами случаи являются простейшими. Различные факторы, имеющие значение при проведении реакции на границе раздела жидкость — жидкость (гидродинамика системы, наличие границы раздела жидкость — полимер и т. д.), могут несколько завуалировать влияние межфазного натяжения, но, очевидно, механизм этого влияния остается подобным отмеченному нами.

В экспериментальной работе принимали участие В. П. Иванова и Л. А. Степанова.

Авторы благодарят А. А. Жуховицкого за участие в обсуждении результатов работы.

Выводы

- Показано, что поверхностное натяжение на границе двух жидкостей при межфазном получении полиамидов влияет на величину молекулярного веса полимеров — с увеличением поверхностного натяжения на границе раздела жидкостей молекулярный вес полиамидов увеличивается.

- Высказаны соображения о механизме влияния поверхностного натяжения на реакцию межфазной поликонденсации.

Научно-исследовательский институт
синтетических смол, Владимир

Поступила в редакцию
24 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

- P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
- P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
- Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева, Высокомолек. соед., 2, 989, 1960.
- Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 2, 710, 1960.

5. Л. А. Козаровичий, Сб. Физико-химические основы процессов печатания, Труды НИИ ОГИЗа, вып. 5, М., 1937.
6. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. X, стр. 10, 1933.
7. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 281, 1960.
8. W. H. Sagotterg, Trans. Faraday Soc., 32, 39, 1936.
9. А. С. Шпитальный, Я. А. Харит, Р. Б. Черномордик, Д. Г. Кулакова, Ж. прикл. химии, 33, 1150, 1960.
10. В. М. Рамм, Абсорбционные процессы в химической промышленности, Госхимиздат, 1951, стр. 49.

EFFECT OF SURFACE TENSION AT THE LIQUID INTERFACE
IN THE INTERFACIAL SYNTHESIS OF POLYAMIDES

L. V. Turetskii, L. B. Sokolov

Summary

The effect of the surface tension between two liquid phases on the interfacial formation of polyamides has been investigated. It has been shown that the interfacial tension affects the molecular weight of the polymers, the latter increasing with increase in the former. Suggestions have been made as to the mechanism of the liquid-liquid surface tension effect on the interfacial polycondensation reaction.