

## О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

**XXXV. ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ,  
ПРОТЕКАЮЩЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ \***

**B. V. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева**

В предыдущих сообщениях этой серии [1—3] нами были приведены данные о зависимости приведенной вязкости и выхода полиарилата ИД (полиарилат на основе изофталевой кислоты и диана) от различных условий проведения межфазной поликонденсации. В продолжение этой работы мы поставили перед собой задачу выяснить, какое влияние на молекулярный вес и выход полиарилата ИД оказывает введение в реакционную смесь стабилизаторов эмульсии, неорганических солей, взаимное соотношение концентраций растворов реагирующих веществ. Ранее [3] нами были приведены данные о влиянии различных эмульгаторов на молекулярный вес и выход полиарилата ИД, получаемого на границе раздела двух фаз.

Было показано, что полиарилат ИД с наибольшим молекулярным весом получается при применении в качестве эмульгаторов «некаля» и «мерзолита». С целью нахождения путей дальнейшего повышения молекулярного веса полиарилата ИД мы решили исследовать влияние на поликонденсацию различных стабилизаторов эмульсии.

Таблица 1

**Влияние природы стабилизатора на выход и приведенную вязкость полиарилата ИД \***

Стабилизатор	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
Желатина	93	1,72
Крахмал	96	1,24
Поливиниловый спирт	92	1,68
Казеин	85	1,72
—	80	1,42

\* Концентрация растворов реагирующих веществ 0,1 моль/л; концентрация эмульгатора «некаля» 1,5 вес. % от водной фазы; концентрация стабилизатора 5% от суммарного веса исходных реагентов.

В табл. 1 приведены результаты этих опытов, из которых видно, что все примененные нами стабилизаторы (желатина, крахмал, поливиниловый спирт, казеин) вызывают значительное увеличение приведенной вязкости полиарилатов, а следовательно, его молекулярного веса.

В табл. 2 на примере желатины приведены данные о влиянии концентрации стабилизатора эмульсии на приведенную вязкость и выход поли-

\* В экспериментальной работе принимала участие лаборант Л. Л. Решетникова

арилата ИД. Как видно из табл. 2, наибольшей приведенной вязкостью обладает полиарилат, полученный при концентрации стабилизатора эмульсии, равной 5% от суммарного веса исходных веществ. Присутствие стабилизатора в реакционной смеси не оказывает заметного влияния на выход полиарилата ИД (табл. 1 и 2).

Ранее [1] нами было показано, что повышение температуры реакции вызывает уменьшение молекулярного веса и выхода полиарилата ИД, что было объяснено возрастающей ролью побочных реакций гидролиза как исходного хлорангидрида изофталевой кислоты, так и концевых хлорангидридных групп растущей полимерной цепи. Последующее изучение влияния температуры на степень и скорость гидролиза хлорангидрида изофталевой кислоты подтвердило это предположение [4]. Действительно, степень и скорость гидролиза хлорангидрида изофталевой кислоты увеличивались с повышением температуры реакции.

Такое уменьшение молекулярного веса и выхода полиарилата ИД с повышением температуры реакции, с одной стороны, и увеличение степени и скорости гидролиза хлорангидрида изофталевой кислоты, с другой стороны, дают возможность предположить, что местом реакции является или водная фаза, или граница раздела двух фаз. Если бы реакция происходила в органической фазе, то уменьшение молекулярного веса и выхода полиарилата не было бы столь значительным с повышением температуры, так как гидролиз хлорангидрида кислоты в органической фазе не имеет места. Очень малая растворимость фенолята диана в органической фазе также говорит за то, что наиболее вероятным местом реакции является водная фаза [5].

В связи с этим представлялось интересным изучить влияние на молекулярный вес и выход полиарилата ИД присутствия в водной фазе нейтральной соли. Мы провели несколько опытов в присутствии различного количества хлористого натрия в реакционной среде.

Таблица 3

Влияние количества хлористого натрия на выход и приведенную вязкость в трикрезоле полиарилата ИД \*

Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : диан : NaCl	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : диан : NaCl	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
1,0 : 1,0 : 0,0	85	1,16	1,0 : 1,0 : 1,5	74	1,12
1,0 : 1,0 : 0,5	79	1,17	1,0 : 1,0 : 2,0	80	1,06
1,0 : 1,0 : 0,75	89	1,12	1,0 : 1,0 : 10,0	84	1,20
1,0 : 1,0 : 1,0	—	1,28	1,0 : 1,0 : 15,0	81	1,04

\* Концентрация растворов исходных веществ 0,1 моль/л.

Как видно из табл. 3, где приведены эти результаты, присутствие в реакционной среде хлористого натрия не оказывает влияния на приведенную вязкость и выход полиарилата ИД. Это, по-видимому, может служить

косвенным доказательством того, что местом протекания межфазной полиэтерификации, в данном конкретном случае, является граница раздела фаз. Если бы местом протекания поликонденсации являлась водная фаза, то увеличение в реакционной среде количества нейтральной соли сверх определенного количества должно было бы приводить к уменьшению растворимости хлорангидрида в водной фазе, и тем самым, к торможению поликонденсационного процесса.

В одном из предыдущих сообщений [1] нами было показано, что концентрация растворов реагирующих веществ оказывает большое влияние на молекулярный вес полиарилата ИД. Было установлено, что наибольшей приведенной вязкостью обладает полиарилат ИД, полученный при использовании 0,1 M растворов исходных веществ, при работе с растворами равных концентраций. Мы поставили перед собой задачу исследовать влияние соотношения концентраций растворов хлорангидрида изофталевой кислоты и диана на выход и приведенную вязкость полиарилата ИД. Как видно из табл. 4, где приведены результаты этих опытов, полиарилат ИД с наибольшей приведенной вязкостью (1,52) получается при проведении реакции при концентрации раствора хлорангидрида изофталевой кислоты 0,125 моль/л и концентрации раствора диана 0,1 моль/л.

Таблица 4

Влияние соотношения концентраций растворов хлорангидрида изофталевой кислоты и диана на приведенную вязкость и выход полиарилата ИД \*

Концентрация растворов хлорангидрида изофталевой кислоты, моль/л	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Концентрация растворов хлорангидрида изофталевой кислоты, моль/л	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
0,025	39	1,30	0,125	79	1,52
0,050	41	1,36	0,150	75	1,22
0,075	70	1,22	0,250	74	1,08
0,100	84	1,16	0,500	80	0,87

\* Во всех опытах концентрация водного щелочного раствора диана составляла 0,1 моль/л; в качестве растворителя хлорангидрида изофталевой кислоты применяли *n*-ксилол.

Проведение реакции при найденном оптимальном соотношении концентрации растворов реагирующих веществ в присутствии эмульгатора (1% мерзолята) и катализатора — хлористого триэтилбензиламмония (1% от веса хлорангидрида изофталевой кислоты) позволяет еще более повысить молекулярный вес полиарилата ИД (приведенная вязкость полиарилата в трикрезоле в этом случае равна 1,72).

### Выходы

- Изучено влияние на приведенную вязкость и выход полиарилата ИД: присутствия в реакционной смеси стабилизатора эмульсии, хлористого натрия и соотношения концентраций растворов исходных веществ.
- Показано, что применение стабилизаторов эмульсии дает возможность повысить молекулярный вес полиарилата ИД.
- Найдено, что при соотношении концентраций раствора хлорангидрида изофталевой кислоты к концентрации раствора диана, равном 0,125 моль/л : 0,1 моль/л, полиарилат ИД получается с большим молекулярным весом, чем при молярном соотношении концентраций растворов исходных веществ, равном 1 : 1 и при концентрации 0,1 моль/л.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 1, 61, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 1162, 1960.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
5. Р. В. Морган, SPE Journal, 15, 485, 1959.

---

**HETEROCHAIN POLYESTERS. XXXV. SOME REGULARITIES IN INTERFACIAL POLYESTERIFICATION**

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva*

S u m m a r y

The effect of emulsion stabilizers, inorganic salt additions and concentration ratios of initial solutions on the molecular weight and yield of the polyarylate obtained by interfacial polycondensation of isophthalic acid and dian has been investigated. It has been shown that emulsion stabilizers augment the molecular weight of the polyarylate. The highest molecular weight is obtained at concentration ratios of isophthalyl chloride and dian solutions equal to 0.125 mole/l : 0.1 mole/l.