

**МЕЖФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛИЛХЛОРИДА  
С ПИПЕРАЗИНОМ**

***С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Г. Г. Бондарева***

Акт продолжения цепи при поликонденсации диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот представляет собой быструю неравновесную реакцию донорно-акцепторного взаимодействия  $\text{N}^+ \text{--- C --- O}^+$  с углеродом хлорангидрида, имеющим средство к паре электронов. Скорость такой реакции, близкой по типу к реакциям аминов с аprotонными кислотами, должна мало отличаться от скорости ионных реакций.

Реакциями обрыва цепи, от соотношения скоростей которых со скоростью процесса продолжения зависит длина полимерной цепи, являются следующие: ионная реакция  $\text{HCl}$  с концевыми аминогруппами полимера и более медленная реакция омыления концевых  $\text{COCl}$ -групп полимера при их взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ . Кроме того, к обрыву ведут реакции полимерных молекул с молекулами мономера, одна из функциональных групп которых уже блокирована, например,  $\text{HOOC} - \text{R}_1 - \text{COCl}$  или  $\text{H}_2\text{N} - \text{R}_2 - \text{NH}_3^+$ .

К понижению выхода полимера приводят реакции омыления хлорангидрида и протонизации амина, конкурирующие с реакцией поликонденсации. Следует заметить, что даже в отсутствие диффузионных помех макрокинетическая картина всего процесса в целом представляется весьма сложной. Наличие двух фаз при обычном проведении такого рода процессов еще более усложняет кинетическую картину. Уже одно то соображение, что основная реакция донорно-акцепторного взаимодействия, ведущая к росту цепи, идет в органической фазе, а реакция омыления хлорангидрида — в водной, говорит о том, что изменение соотношения объемов фаз будет существенно сказываться на ходе реакции. С этой точки зрения важную роль играет распределение реагентов в обеих фазах и выбор органического растворителя. Хорошо известно влияние диэлектрической постоянной среды и полярности растворителя на скорость реакций поликонденсации и гидролиза хлорангидридов [1, 2]. Необходимость проведения реакции вблизи границы раздела двух фаз с различной полярностью осложняет картину этого влияния.

Поскольку все указанные выше реакции идут, как правило, с высокими скоростями, в реальных условиях наиболее медленными оказываются процессы переноса вещества. Поэтому межфазная поликонденсация в значительной мере зависит от степени диспергирования растворителей друг в друге, от скорости диффузии мономеров как в растворитель, так и в массу образовавшегося полимера. Следует также ожидать влияния растворителя на реакцию межфазной поликонденсации и по диффузионным причинам из-за различия скоростей диффузии молекул мономера в различных растворителях.

В силу того, что картина межфазной поликонденсации чрезвычайно сложна и трудно связать воедино все вышеуказанные факторы, желательно было бы указать на основные, по нашему мнению, причины, обусловливающие связь молекулярного веса и выхода полимера с условиями проведения реакции.

1. Поскольку влияние диффузионных помех на перемещение молекул мономеров друг к другу значительно больше, чем на диффузию маленьких молекул  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , принимающих участие в обрыве цепи, наличие диффузионной картины приводит к невыгодному соотношению  $w_{\text{роста}}/w_{\text{обрыва}}$  и, следовательно, к уменьшению молекулярного веса полимера.

2. Диффузионное замедление реакции поликонденсации приводит к уменьшению выхода в результате относительного увеличения роли реакции омыления исходного хлорангидрида.

Исходя из этих предположений можно сделать вывод, что приближение реакции к кинетической области до определенных пределов будет способствовать увеличению молекулярного веса и выхода полимеров.

Таблица 1

Зависимость  $\overline{M}_w$  и выхода ПФПА от объема хлороформа ( $V_2$ ), предварительно добавленного к водной фазе

$V_1$	$V_2$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	Выход, % от теоретического	$V_1$	$V_2$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	Выход, % от теоретического
35	—	7,1	79,1	15	20	7,4	75,8
30	5	7,1	79,1	10	25	8,7	86,6
25	10	7,1	77,5	5	30	—	91,5
20	15	7,1	79,4				

П р и м е ч а н и е. Начальные концентрации:  $\text{ФХ в } \text{CHCl}_3 = 0,4 \text{ моль/л}$ ,  $\text{П в воде} = 0,53 \text{ моль/л}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде  $= 1,07 \text{ моль/л}$ .

Большинство других полиамидов на основе пиперазина [5], интересен тем, что наряду с относительно высокой термостойкостью он хорошо растворим в некоторых органических растворителях, что делает возможным его

Таблица 2

Зависимость  $\overline{M}_w$  и выхода ПФПА от варьирования эмульгаторов

Эмульгатор	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	Выход, % от теоретического
Лауриловый спирт	5,5	75,8
Мерзолят натрия	7,0	76,8
ОП-7	9,7	83,0
	9,7	88,0

П р и м е ч а н и е. Начальные концентрации:  $\text{ФХ в } \text{CHCl}_3 = 0,4 \text{ моль/л}$ ,  $\text{П в воде} = 0,53 \text{ моль/л}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде  $= 1,07 \text{ моль/л}$ ,  $V_1 = 10 \text{ мл}$ .

переработку. Значительная растворимость ПФПА позволяет проводить процесс поликонденсации без выпадения твердого полимера, часто осложняющего исследование.

Настоящая работа содержит ряд предварительных сведений о реакции поликонденсации ФХ и П. На основе полученных результатов будут поставлены целевые исследования по выяснению природы отдельных закономерностей.

Опыты проводили при интенсивном перемешивании со скоростью 5000 об/мин. при комнатной температуре. Соотношение объемов водной и органической фаз сохранялось постоянным (1 : 1). Раствор ФХ в органическом растворителе добавляли к перемешиваемому водному раствору пиперазина или к эмульсии «водный раствор пиперазина — органический растворитель». Через 15 мин. после начала реакций полимер извлекали на анализ.

Из рис. 1, где приведена кривая изменения pH реакционной смеси, измеренного потенциометрически, видно, что время проведения реакции достаточно для полного ее завершения.

В противоположность утверждению Кэтца [3] о том, что изменение условий синтеза мало сказывается на выходе и молекулярном весе полиме-

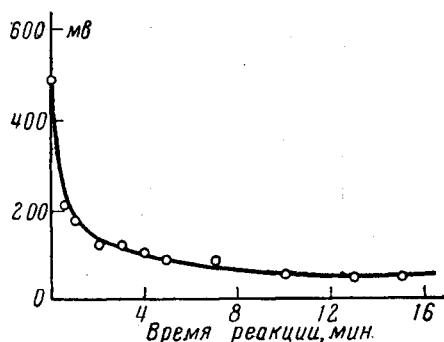


Рис. 1

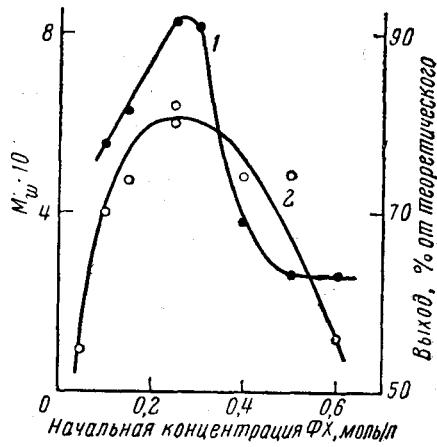


Рис. 2

Рис. 1. Изменение потенциала сурьмяного электрода во время реакции  
Рис. 2. Влияние соотношения начальных концентраций ФХ и П на  $\bar{M}_w$  и выход ПФПА:  
1 —  $\bar{M}_w$ ; 2 — выход; начальные концентрации: П — 0,4 моль/л и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,8$  моль/л в воде постоянны во всех опытах

Таблица 3

Зависимость  $\bar{M}_w$  и выхода ПФПА от варъирования органических растворителей ФХ

Органический растворитель	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Выход, % от теоретического
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4,9	79,4
$\text{CHCl}_3$	5,5	75,8
$\text{CCl}_4$	7,0	59,8
$\text{C}_6\text{H}_6$	1,85	70,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2,61	62,4

П р и м е ч а н и е. Начальные концентрации: ФХ в органическом растворителе = 0,4 моль/л, П в воде = 0,53 моль/л,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде = 1,07 моль/л,  $V_1 = 10$  мл.

ра, нами установлено существенное влияние различных факторов на реакцию.

На рис. 2 и 3 и в табл. 1—4 представлены зависимости  $\bar{M}_w$  и выхода ПФПА от различных условий проведения процесса. Количественное объяснение всех полученных закономерностей в настоящее время затруднено, поскольку отсутствуют данные об эффективных скоростях реакций продолжения и обрыва цепи, коэффициентах распределения мономеров, скоростях диффузии мономеров и олигомеров. Однако некоторые предварительные выводы могут быть сделаны. Например, было найдено, что рост  $\bar{M}_w$  и выхода ПФПА обусловлены таким проведением процесса, когда раствор ФХ в хлороформе ( $V_1$ ) быстро (в течение 10 сек.) добавляют в заранее образованную эмульсию, состоящую из водного раствора П ( $V_{\text{вод}}$ ) и части хлороформа ( $V_2$ ) (табл. 1). Суммарный объем хлороформа равен объему водной фазы ( $V_{\text{вод}} = V_1 + V_2$ ). Увеличение  $\bar{M}_w$  и выхода полиме-

ра в этом случае связано с резким ускорением эффективного смешения двух растворов, приводящим к снижению диффузионных помех и к облегчению взаимодействия между молекулами мономеров. При медленном

Таблица 4  
Зависимость  $\bar{M}_w$  и выхода ПФПА от варьирования щелочных агентов

Щелочный агент (начальная концентрация в воде 1,07 моль/л.)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Выход, % от теоретического
— NaHCO <sub>3</sub>	4,4	66,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,8	76,2
KOH	5,5	75,8
	7,0	87,2

Примечание. Начальные концентрации: ФХ в CHCl<sub>3</sub> = 0,4 моль/л, П в воде = 0,53 моль/л, V<sub>1</sub> = 10 мл.

введении раствора ФХ в готовую эмульсию, содержащую пиперазин,  $\bar{M}_w$  полимера падает. Так, например, если раствор ФХ в CHCl<sub>3</sub> ( $V_1=10$  мл)

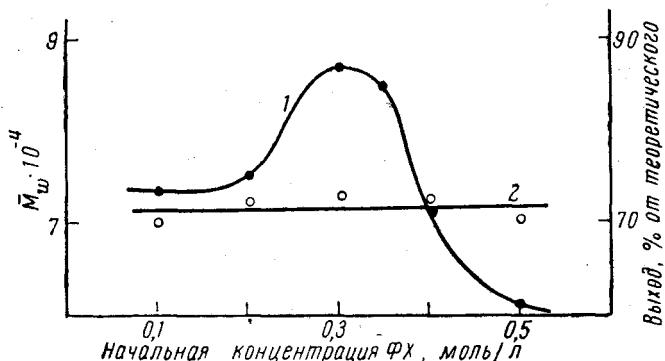


Рис. 3. Зависимость  $M_w$  и выхода ПФПА от начальных концентраций реагентов при их оптимальном соотношении:

1 —  $\bar{M}_w$ ; 2 — выход

введен в реакцию за время  $\tau = 10$  сек., то  $\bar{M}_w = 87000$ ; при  $\tau = 10$  мин. —  $\bar{M}_w = 55000$ . Это, видимо, связано с тем, что в последнем случае реакция идет в присутствии избытка П, что приводит к увеличению вероятности обрыва в результате образования полимерных цепей с концевыми аминогруппами. Применение эмульгаторов также приводит к возрастанию  $\bar{M}_w$ , так как способствует диспергированию реакционной смеси и, в конечном счете, уменьшению диффузионных помех (табл. 2).

Влияние различных органических растворителей хлорангидрида на  $\bar{M}_w$  ПФПА, по-видимому, в первую очередь связано с растворимостью или набуханием в них полимера. Из табл. 3 видно, что при использовании хлорированных алифатических углеводородов, частично растворяющих ПФПА, его  $\bar{M}_w$  больше, чем в случае бензола и толуола, в которых полимер нерастворим. Видимо, растворение или набухание полимера облегчает доступ молекул мономера к его концевым группам и этим способствует дальнейшему росту цепи.

Введение щелочных добавок в водную фазу ведет к увеличению  $\bar{M}_w$  ПФПА, что обычно связывается с нейтрализацией HCl-агента, обрывающего полимерную цепь и образующего соль с пиперазином; отсюда понятен рост  $\bar{M}_w$  с повышением щелочности среды (табл. 4).

Однако одновременное увеличение выхода полимера в условиях усиления гидролиза хлорангидрида пока не находит удовлетворительного объяснения и, предположительно, может быть следствием катализитического ускорения щелочью самой реакции поликонденсации.

### Экспериментальная часть

Хлорангидрид фталевой кислоты получали нагреванием фталевого ангидрида с  $\text{PCl}_5$  в течение 12 час. при  $150^\circ$ . Образовавшийся хлорангидрид перегоняли в вакууме несколько раз до совпадения показателя преломления с литературным значением ( $n_D^{15,5}$  1,57099 [6]). Выход ФХ составлял  $\sim 88\%$  от теоретического.

Пиперазин (диэтилендиаминогидрат)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , использованный при синтезе ПФПА, имел т. пл.  $43,5^\circ$  (по литературным данным т. пл.  $44^\circ$  [6]).

Хлороформ был тщательно очищен от следов этилового спирта многократным встряхиванием с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим промыванием содовым раствором. После перегонки над  $\text{K}_2\text{CO}_3$  хлороформ хранили в темной посуде. Остальные органические растворители очищали перегонкой. По окончании реакции ПФПА осаждали горячей водой, отфильтровывали, промывали последовательно горячей и холодной водой и сушили при  $50-60^\circ$  и 10 мм рт. ст. до постоянного веса. Средневесовой молекулярный вес  $M_w$  ПФПА определяли методом светорассеяния.

Авторы выражают благодарность И. М. Бельговскому за помощь в измерениях молекулярных весов методом светорассеяния.

### Выходы

- Исследованы некоторые закономерности межфазной поликонденсации пиперазина и хлорангидрида фталевой кислоты.
- Высказано предположение о том, что при межфазной поликонденсации молекулярный вес и выход полимера тем выше, чем ближе к кинетической области проводится процесс.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 IV 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1045, 1961; 3, 1170, 1961.
- E. J. Cairns, J. M. Prausnitz, J. Chem. Phys., 32, 169, 1960.
- M. Katz, J. Polymer Sci., 40, 337, 1959.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2, 838, 1960.
- Англ. пат. 785214; C. A., 52, № 9, 1958.
- Handbook Chem. and Phys., 37 Ed., 1955 (под ред. C. D. Hodgman).

### INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF PHTHALYL CHLORIDE AND PIPERAZINE

S. G. Entelis, O. V. Nesterov, G. G. Bondareva

#### Summary

A number of correlations in interfacial polycondensation of phthalyl chloride and piperazine have been investigated. The experiments were carried out at room temperature with intensive stirring; the proportion of aqueous and organic phases was maintained constant. It was suggested that in interfacial polycondensation the molecular weight and yield of polymer are the higher, the closer the reaction approaches the chemical kinetics region.