

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1963

Том V

№ 8

УДК 541.64+678.675

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXXV. ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИДА

*B. B. Коршак, T. M. Фрунзе, C. A. Павлова,  
B. B. Курашев*

В предыдущих сообщениях нами были изложены результаты исследования влияния различных условий на реакцию образования полиамидов в процессе межфазной поликонденсации [1—3].

Однако оставался неясным вопрос о том, как изменяется скорость реакции и фракционный состав полиамидов по мере протекания процесса взаимодействия гексаметилендиамина с дихлорангидридом адициновой кислоты.

Для выяснения этих вопросов и было проведено данное исследование, в котором было определено изменение скорости реакции с течением времени и исследован фракционный состав полиамида на различных стадиях превращения для пленок полигексаметиленадипинамида, полученных в статических условиях межфазной поликонденсации.

Методика проведения опытов

Пленки полигексаметиленадипинамида получали в химическом стакане диаметром 76 мм. Концентрация исходных реагентов (как дихлорангидрида адициновой кислоты, так и гексаметилендиамина) была равна 0,15 моль/л в системе вода — бензол. При осторожном слиянии растворов исходных реагентов на границе раздела фаз мгновенно

Изменение веса пленки полигексаметиленадипинамида,  
полученной межфазной поликонденсацией \*

Продолжительность реакции, мин	Вес пленки, г	Привес пленки, % к первоначальному **	Скорость изменения привеса пленки $V \cdot 10^{-5}$ г/мин·мм <sup>2</sup>
0,5	0,0027	0	—
10,0	0,0027	0	—
30,0	0,0028	3,7	20,6
40,0	0,0030	11,1	16,6
120,0	0,0032	18,5	5,9
300,0	0,0037	36,5	2,7
1020,0	0,0042	55,5	0,9

\* В таблице приведены средние результаты пяти измерений. \*\* За первоначальный вес принят вес пленки, образовавшейся за первые 30 сек.

но образовывалась пленка полиамида. В каждом случае реакцию проводили в течение определенного времени, после чего к бензольному слою, содержащему дихлорангидрид адициновой кислоты, добавляли метанол. Происходил алкоголиз дихлорангидрида, вследствие чего процесс поликонденсации прекращался. Полученную пленку

осторожно снимали пинцетом с границы раздела фаз, тщательно промывали водой и спиртом, высушивали до постоянного веса и взвешивали. Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1.

Исследование распределения по молекулярным весам образцов пленок полигексаметилендиамида проводили при помощи турбидиметрического титрования по известной методике [4]. 0,5%-ный раствор полиамида в крезоле титровали при температуре  $20 \pm 1^\circ$  н-гептаном. Мутность раствора оценивали в условных единицах при помощи фотометра. На основании полученных результатов строили интегральные кривые в координатах «мутность — количество осадителя», по которым строили дифференциальные кривые. Построение дифференциальных кривых проводилось нами по методике, предложенной Рафиковым [5].

Как можно видеть из данных таблицы, в течение первых секунд уже образуется полиамидная пленка. Скорость образования ее составляет в среднем (считая продолжительность реакции, равной 30 сек.)  $1190 \cdot 10^{-9} \text{ г/мин} \cdot \text{мм}^2$ . По мере увеличения продолжительности реакции вес этой пленки постепенно возрастает (см. также рис. 1), однако это происходит очень медленно. За первые 10 мин. реакции изменение веса пленки, очевидно, меньше точности определения и только по истечении 30 мин. реакции наблюдается увеличение веса пленки по сравнению с пленкой, образованной за первые 30 сек. Привес пленки в этот момент составляет около 4%. Через 17 час. (1020 мин.) привес пленки составляет уже около 55%. В то же время скорость изменения веса пленки заметно уменьшается с течением времени. Так, если за первые 29,5 мин. скорость изменения веса пленки составляет  $20,6 \cdot 10^{-9} \text{ г/мин} \cdot \text{мм}^2$ , то эта скорость за 120 мин. равна уже  $5,9 \cdot 10^{-9} \text{ г/мин} \cdot \text{мм}^2$ , а за 1020 мин.  $0,9 \cdot 10^{-9} \text{ г/мин} \cdot \text{мм}^2$ . Это говорит о том, что и после образования полиамидной пленки на границе раздела фаз реакция образования полиамида продолжается, хотя скорость ее сильно замедляется.

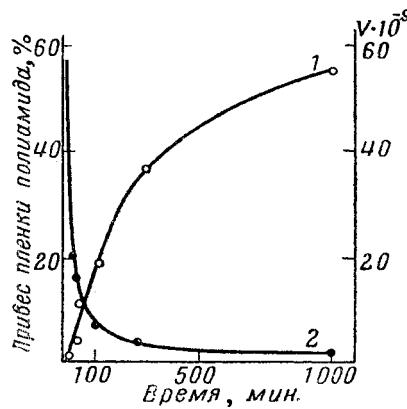


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции межфазной поликонденсации на величину привеса (1) и скорость изменения веса (2) для пленок полигексаметилендиамида.

По правой оси ординат — изменение привеса пленки полиамида,  $\text{г}/\text{мин} \cdot \text{мм}^2$ . Это говорит о том, что и после образования полиамидной пленки на границе раздела фаз реакция образования полиамида продолжается, хотя скорость ее сильно замедляется.

### Обсуждение полученных результатов

Вследствие плохой растворимости хлорангидридов в воде диффузия их в водную фазу незначительна. Поэтому, очевидно, реакция межфазной поликонденсации осуществляется путем диффузии диамина в органическую фазу, где вблизи границы раздела и происходит образование полимера. Такой механизм протекания этого процесса принимается в настоящее время Морганом [6, 7] и Кволеком [7] для ряда систем вода — органический растворитель. Коэффициент распределения гексаметилендиамина в системе вода — бензол, как было показано нами, значительно изменяется в зависимости от внешних условий.

Ниже приведены цифровые данные о влиянии температуры на распределение гексаметилендиамина между фазами вода — бензол.

Температура, $^\circ\text{C}$ . . . . .	15	20	40	60	70
Коэффициент распределения					
$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ . . . . .	48	48	20	13	8

При  $20^\circ$  (т. е. в условиях проведения межфазной поликонденсации) он равен 48. Такое распределение диамина свидетельствует о том, что в органическую фазу поступает вполне достаточно мономера для осуществления процесса поликонденсации.

В первые моменты реакции, сразу же после слияния растворов исходных реагентов, существуют, очевидно, наиболее благоприятные условия для протекания процесса поликонденсации и происходит мгновенное образование пленки. Однако приведенные в таблице и на рис. 1 результаты свидетельствуют о том, что и после образования полиамидной пленки на

границе раздела фаз реакция образования полиамида продолжается, хотя скорость реакции сильно замедляется.

Совершенно очевидно, что это может происходить только при наличии диффузии реагентов через образовавшуюся полиамидную пленку. При этом по мере увеличения толщины пленки (с возрастанием продолжительности реакции) диффузия затрудняется, в связи с чем замедляется скопление реагентов на границе раздела фаз.

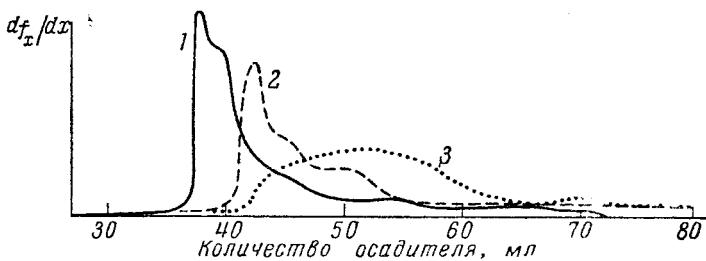


Рис. 2. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования для пленок полигексаметилендициклоамида, полученных в статических условиях межфазной поликонденсации при различной продолжительности реакции:  
1—1 мин.; 2—180 мин.; 3—1020 мин.

рость реакции поликонденсации. В силу изложенного выше рост пленки полиамида должен происходить со стороны органической фазы.

На рис. 2 представлены дифференциальные кривые турбидиметрического титрования для пленок полигексаметилендициклоамида, полученных при различной продолжительности реакции. Из этого рисунка видно, что пленки полиамида, получающиеся в течение более короткого промежутка времени, являются более высокомолекулярными. Кроме того, дифференциальные кривые турбидиметрического титрования могут качественно характеризовать распределение по молекулярным весам в полимерах. Так как характер дифференциальных кривых очень сильно отличается для исследованных пленок полиамида, то в этом случае можно ожидать, что с увеличением продолжительности реакции происходит увеличение полидисперсности образующихся пленок полиамида, т. е. в данном случае с увеличением продолжительности реакции мы наблюдаем, паряду с уменьшением скорости поликонденсации, понижение среднего молекулярного веса и увеличение полидисперсности образующихся пленок полиамида.

Увеличение полидисперсности можно объяснить тем, что с возрастанием продолжительности реакции поликонденсации рост толщины пленки полиамида осуществляется за счет образования новых порций полиамида, имеющего меньший молекулярный вес. Это в свою очередь можно объяснить тем, что образовавшаяся в первый момент реакции полиамидная пленка, играя роль диафрагмы, препятствует диффузии реагентов из одной фазы в другую и поэтому количество диамина, поступающего в органическую фазу, оказывается незначительным. В результате этого происходит замедление процесса поликонденсации и возрастает роль побочных реакций, приводящих к обрыву роста цепей макромолекул.

Схематично можно представить, что образование пленки полиамида на границе раздела фаз идет таким образом (см. рис. 3).

В первый момент реакции образуется полипропилен с относительно высоким молекулярным весом ( $M_1$ ) и относительно узким распределением по молекулярным весам, затем постепенно идет наслойение на эту пленку вновь образующегося полипропиленса, имеющего меньший молекулярный вес ( $M_1 > M_2$ ), и так далее.

Возрастание по мере протекания процесса роли реакций, приводящих к обрыву роста цепи, объясняется тем, что с одной стороны, диффузия

выделяющегося в результате реакции хлористого водорода в водную фазу затруднена присутствием образовавшейся пленки полиамида. Поэтому возникает возможность блокирования хлористым водородом аминных групп как диамина, поступающего в органическую фазу, так и образовавшегося полиамида. С другой стороны, не исключена возможность диффузии воды в органическую фазу. В этом случае обрыв цепи может происходить в результате омыления хлорангидридных групп, а также за счет выделяющегося при омылении хлористого водорода, причем с течением времени роль описанных выше побочных реакций будет возрастать.

Таким образом, из вышесказанного можно заключить, что на процесс образования полиамидов в условиях межфазной поликонденсации оказывают существенное влияние, с одной стороны, физические факторы реакции, а с другой стороны,— химические. К физическим факторам, влияющим на процесс протекания межфазной поликонденсации, можно отнести диффузию мономеров, распределение мономеров между фазами, поверхностное натяжение и ряд других. К химическим факторам следует отнести такие факторы, под воздействием которых происходит изменение природы концевых групп полимеров, в результате чего происходит обрыв растущей цепи макромолекул. К таким факторам следует отнести гидролиз хлорангидридных групп как у самого полимера, так и у хлорангидридов дикарбоновых кислот, образование солянокислых солей аминных групп и взаимодействие растущих цепей макромолекул с монофункциональными соединениями, находящимися в сфере реакции межфазной поликонденсации.

### Выводы

1. Рассмотрен процесс образования полиамидной пленки на границе раздела фаз в статических условиях.
2. Установлено, что процесс поликонденсации продолжается и после образования пленки на границе раздела фаз, хотя со значительно меньшей скоростью.
3. Показано, что с течением времени реакции повышается полидисперсность образующихся полиамидов, что объясняется возрастанием роли процессов остановки роста цепи.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 XII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина. Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, К. Л. Серова, Высокомолек. соед., 3, 205, 1961.
4. Методы исследования полимеров, Изд. ин. лит., 1961, стр. 80.
5. С. Р. Рафииков, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1948, стр. 109.
6. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
7. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.

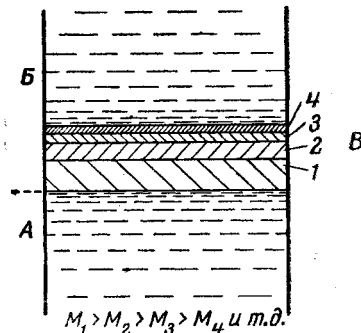


Рис. 3. Схематическое изображение образования пленки полиамида на границе раздела фаз.

А — воднощелочной раствор диамина, Б — раствор хлорангидрида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе, В — пленка полиамида; 1, 2, 3, 4 — обозначают последовательность образования пленок полиамида,  $M$  — молекулярный вес

образование солянокислых солей аминных групп и взаимодействие растущих цепей макромолекул с монофункциональными соединениями, находящимися в сфере реакции межфазной поликонденсации.

HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXXV. THE CHANGE IN RATE  
OF INTERFACIAL POLYCONDENSATION AND IN THE FRACTIONAL  
COMPOSITION OF POLYHEXAMETHYLENEADIPAMIDE

*V. V. Korshak, T. M. Frunze, S. A. Pavlova,  
V. V. Kurashev*

S u m m a r y

The formation of polyhexamethyleneadipamide films by interfacial polycondensation under static conditions has been investigated. It has been shown that despite the formation of a polyamide film in the course of the reaction, polycondensation continues, although at retarded rate. Special experiments have shown that the polycondensation occurs in the organic phase, the diamine entering the phase by diffusion through the polyamide film. In the course of time of the reaction the mean molecular weight diminishes, and the polydispersity of the polyamide films increases, owing to the increasing importance of side reactions that lead to termination of the macromolecular chains.