

УДК 541.64+678.675

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ И СОСТАВА ФАЗ
ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИКОНДЕСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАМИНОВ И ДИХЛОРАНГИДРИДОВ***

Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим

Ранее [1] указывалось, что молекулярный вес полимера, образующегося при эмульсионной поликонденсации, определяется рядом характеристик эмульсионной системы: скоростями реакций, составляющих процесс, коэффициентами распределения мономеров и акцептора HCl, межфазным натяжением системы и т. д., которые в свою очередь зависят от многих факторов (природы мономеров, компонентов эмульсий и акцептора HCl, интенсивности перемешивания и т. д.). К числу таких факторов можно отнести также соотношение и состав фаз эмульсионной системы.

Нами было изучено влияние соотношения и состава фаз эмульсии на молекулярный вес полимера при эмульсионной поликонденсации. Исследование проверено на примере синтеза поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) в эмульсионной системе тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — сода.

Методика и результаты опытов

Изменение соотношения и состава фаз эмульсионной системы ТГФ — вода — сода осуществлялось нами изменением исходного соотношения компонентов эмульсии: ТГФ и воды. Синтез полимера и определение характеристики модельных эмульсионных систем проводили по методике, описанной ранее [2]. Применяли: ТГФ с влажностью 0,02—0,06 %, хлорангидрид изофтальевой кислоты (ХАИК), перегнанный в вакууме, т. пл. 43,6°, *m*-фенилендиамин (ФДА) реактивный, марки ч.д.а., ГОСТ 5821-51, без дополнительной очистки.

Результаты опытов по изучению влияния исходного соотношения компонентов эмульсии на ее характеристики и молекулярный вес образующегося полимера даны в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при изменении соотношения компонентов эмульсии меняются многие ее характеристики: концентрация мономеров в органической фазе, межфазное натяжение, соотношение водной и органических фаз, содержание воды в органической фазе, коэффициенты распределения реагентов и т. д. Изменяется также и молекулярный вес образующегося поли-*m*-фениленизофталамида: имеется эмульсия оптимального состава, когда молекулярный вес полимера наибольший.

Чтобы яснее выявить роль именно соотношения фаз эмульсии и их состава, дополнительно к данным табл. 1 были проведены опыты, в которых параллельно изменению соотношения фаз эмульсий менялись также количества взятых в реакцию мономеров с таким расчетом, чтобы конеч-

* 3-е сообщение из серии «Поликонденсация в эмульсиях».

ная концентрация их в органической фазе оставалась постоянной. Однако и в этом случае кривая зависимости молекулярного веса полимера от соотношения компонентов эмульсии имела характер, аналогичный данным табл. 1, т. е. имела вид кривой с максимумом.

Следовательно, зависимость, данная в табл. 1, не обусловлена некоторым изменением концентрации мономеров в органической фазе эмульсии, а является следствием изменения состава эмульсии и состава ее фаз.

Данные табл. 1 в графической форме представлены на рис. 1, где они сопоставлены с полученными ранее [2] данными о влиянии количества акцептора HCl (соды) на молекулярный вес ПФИА.

Из рис. 1 видно, что и те и другие данные, выраженные через состав органической фазы (содержание в ней воды), хорошо совпадают друг с другом. Это становится достаточно ясным при рассмотрении применяемой эмульсионной системы с точки зрения правила фаз. Согласно правилу фаз, число степеней свободы S (независимых переменных, определяющих состав фаз системы) связано с количеством компонентов K и числом фаз f соотношением: $S = K + 2 - f$.

В нашем случае, поскольку K равно 4 (ТГФ, вода, сода, ФДА), а f равно 2 (двухфазная эмульсия) имеем: $S = 4 + 2 - 2 = 4$, т. е. состав модельной системы определяется четырьмя независимыми переменными. Но поскольку в нашем случае температура, давление и концентрация ФДА постоянны, то число независимых переменных сокращается до одного. Вот почему имеет место полное (как по молекулярному весу полимера, так и по другим характеристикам системы) совпадение кривых на рис. 1 *a*, *b* и *c*.

Обсуждение результатов

При рассмотрении зависимости молекулярного веса полимера, образующегося при эмульсионной поликонденсации, от соотношения исходных объемов компонентов эмульсии необходимо отметить, что при межфазной поликонденсации аналогичной зависимости найдено не было [3].

Причиной значительного влияния соотношения компонентов эмульсии на молекулярный вес полимера при эмульсионной поликонденсации является значительная лабильность эмульсионной системы ТГФ — вода — сода и связанное с этим значительное изменение условий синтеза в зоне реакции — органической фазе эмульсии.

Нам представляется, что наряду с другими факторами большую роль при эмульсионной поликонденсации будет иметь расположение органической фазы по отношению к образующемуся полимеру.

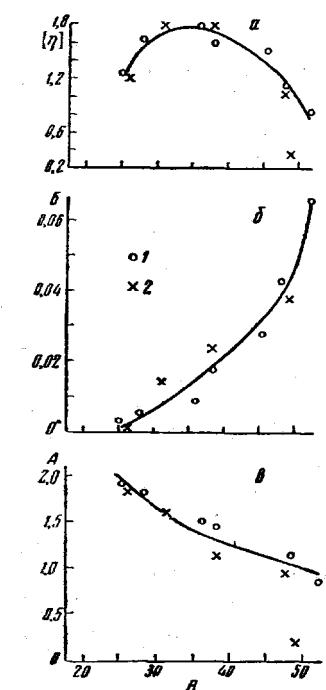


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (логарифмической вязкости (η)) поли-*m*-фениленизофталамида (*a*), концентрации соды в органической фазе (*b*) и концентрации соды в водной фазе (*c*) от содержания воды в органической фазе при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина и изофтaloилхлорида в системе тетрагидрофуран — вода — сода:

1 — система менялась путем изменения соотношения компонентов эмульсии; 2 — система менялась за счет изменения количества соды (по данным [2]).

A — концентрация соды в водной фазе, моль/л; *B* — то же в органической фазе, моль/л; *B* — содержание воды в органической фазе, %

творящая способность органической фазы к образованию полимеру.

В самом деле, в плохом растворителе большее значение приобретает обрыв полимерных цепей вследствие выпадения полимера из раствора.

Таблица 1

Влияние исходного соотношения компонентов эмульсии на характеристики системы и молекулярный вес поли-*n*-фениленизофталамида

Характеристика системы до смешения		Характеристика системы после смешения									
		объем водной фазы, мл.	объем органической фазы, мл.	отношение объемов водной и органической фаз	содержание H ₂ O в органической фазе, %	C ₁ ^{орг} , моль/л	количество амина в органической фазе, вес. %	K ₁ = C ₁ ^{орг} / C ₁ H ₂ O	C ₂ ^{орг} , моль/л	C ₂ H ₂ O, моль/л	K ₂ = C ₂ ^{орг} / C ₂ H ₂ O
25	50	1:4,8	25	0,200	100	8	0,003	1,92	0,0015	4,6	1,25
30	45	1:3,8	28	0,208	98	17	0,005	1,83	0,0027	2,7	1,62
35	40	1:2,9	36	0,220	97	11	0,009	1,52	0,0059	1,9	1,78
37,5	37,5	1:2,7	38	0,225	96	8,7	0,018	1,49	0,0120	2,0	1,60
40	35	1:2,4	46	0,234	95	8,5	0,028	1,45	0,0190	1,5	1,52
45	30	1:1,8	48	0,258	91	5,6	0,043	1,13	0,0380	0,7	1,13
50	25	1:1,1	52	0,317	82	4,2	0,066	0,87	0,0760	—	0,85

П р и м е ч а н и е. C₁ — концентрация амина, C₂ — концентрация Na₂CO₃.

Таблица 2

Сравнение молекулярных весов (вязкостей) изомерных и сополимерных полиамидов, синтезированных в эмульсии, и их растворимости

Мономеры		[η]	Растворимость полимера (15%-ные растворы)		
диамин	хлорангидрид		ДМФА + LiCl	ДМАА *	ДМФА
ФДА (75%) <i>n</i> -Фенилендиамин (25%)	ХАИК	4,0	+	+	+
ФДА <i>n</i> -Фенилендиамин	ХАИК	1,15	—	—	—
ФДА	ХАИК	0,35	—	—	—
<i>n</i> -Фенилендиамин	Хлорангидрид терефталевой кислоты	0,28	—	—	—
	ХАИК	0,24	—	—	—

П р и н я т ы е обозначения: + растворим, —нерасторим.

* ДМАА — диметилацетамид

При выпадении полимера из раствора происходит сворачивание полимерных цепей и, следовательно, экранирование концевых групп полимера. Поскольку в этом случае скорость обрыва будет равна $1/\tau$, где τ — время пребывания полимера в растворе, то степень поликонденсации полимера \bar{P} будет равна:

$$\bar{P} = \frac{v_{\text{рост}}}{v_{\text{обрыв}}} = \frac{k_1 [\text{диамин}] [\text{дихлорангидрид}]}{1/\tau} = k_1 \cdot [\text{ДА}] [\text{ХА}] \cdot \tau.$$

Однозначная связь величины молекулярного веса полимера со временем τ для некоторых случаев поликонденсации в растворе была показана в работе [4]. С указанных позиций можно объяснить и кривую на рис. 1.

При увеличении исходного соотношения вода : органическая фаза бо-

лее чем 1 : 1 резко увеличивается содержание воды в зоне реакции — органической фазе, что приводит к быстрому выпадению полимера, уменьшению возможности роста и, следовательно, к получению полимера низкого молекулярного веса. Указанный подход подтверждается данными табл. 2, где приведены результаты наших опытов по синтезу в эмульсии ТГФ — вода — сода изомерных и сополимерных полиамидов. Опыты проводились в идентичных условиях и поэтому для приведенных в табл. 2 систем такие характеристики, как коэффициенты распределения амина, соды, межфазное напряжение и т. д. практически одинаковы.

Из табл. 2 видно, что действительно, чем больше растворимость полимера, тем выше его молекулярный вес при синтезе эмульсионной поликонденсации.

Следует отметить, что молекулярный вес полимеров будет зависеть от природы органической фазы при эмульсионной поликонденсации в гораздо большей степени, чем при межфазной. Это и понятно: при эмульсионной конденсации (в отличие от межфазной) реакция происходит во всем объеме органической фазы, здесь отсутствует диффузационная стадия процесса (диффузия через пленку полимера), которая имеет место при межфазной поликонденсации.

Однако с изложенных позиций можно объяснить лишь правую часть рис. 1 (большое количество воды в органической фазе — 36–50%). При рассмотрении левой части (содержание воды от 25 до 36%) видно, что с уменьшением содержания воды, т. е. «улучшением», казалось бы, органической фазы, молекулярный вес полимера падает. Мы предположили, что уменьшение молекулярного веса полиамида с уменьшением содержания воды в органической фазе связано с тем, что наличие воды способствует (до определенной степени) более успешному протеканию реакций роста, т. е. способствует образованию более высокомолекулярного полимера.

Для подтверждения этого предположения нами были проведены специальные опыты по поликонденсации ФДА и ХАИК в системах, отличающихся только содержанием воды. Регулирование соотношения

Таблица 3

Влияние содержания воды в органической фазе на молекулярный вес поли-*m*-фениленизофталамида

Характеристика системы до смешения		Характеристика системы после смешения									
объем водной фазы, мл	объем органической фазы, мл	добавка NaCl, моль/л	отношение объемов водной и органической фаз	содержание H ₂ O в органической фазе, вес. %	C ₁ ^{орг} , моль/л	количество амина в органической фазе, вес. %	K ₁ = C ₁ ^{орг} / C ₁ H ₂ O	C ₂ ^{орг} , моль/л	C ₂ H ₂ O, моль/л	K ₂ = C ₂ ^{орг} / C ₂ H ₂ O	[η]
25	50	1,0	1 : 2,7	9	0,21	94	5,7	0,005	0,75	0,007	1,3
30	45	0,6	1 : 2,7	12	0,21	95	6,9	0,005	0,75	0,007	1,4
35	40	0,5	1 : 2,7	20	0,22	97	11,7	0,005	0,75	0,007	2,1
37,5	37,5	0,4	1 : 2,7	26	0,21	96	8,7	0,006	0,75	0,008	1,8

фаз эмульсии и их состава проводилось как изменением соотношения исходных компонентов эмульсий, так и добавлением неорганического высыпывателя — в нашем случае NaCl. Лишь применение высыпывателя позволило нам изменить количество воды в органической фазе, не меняя остальных характеристик эмульсии, что также понятно, если исходить из правила фаз.

Данные о влиянии содержания воды в органической фазе на молекулярный вес полимера при эмульсионном полиамидировании даны в табл. 3, откуда видно, что при увеличении содержания воды в органической фазе с 9 до 20% молекулярный вес полимера возрастает.

Причины повышения молекулярного веса полиамида с увеличением содержания воды в органической фазе могут быть следующие. Наличие определенного количества воды может способствовать большему набуханию или растворению полимера. Подобный факт наблюдал Тейлор [5] при изучении растворимости полиамидов в смеси фенол — вода.

Благодаря дифильности диаминов (гидрофобные бензольные ядра и гидрофильные NH_2 -группы) наличие в органической фазе воды будет способствовать более полному переходу диамина в органическую фазу. На рис. 2 приведены данные о зависимости растворимости ФДА от содержания воды в системе ТГФ — вода. Из рис. 2 видно, что действительно наиболее полно диамин должен переходить в органическую фазу при содержании $\sim 40\%$ воды в ней. Вероятно, отсутствие воды в органической фазе в системах, применяемых при межфазной поликонденсации, не позволяет достичь значительного коэффициента распределения диамина.

Наконец, наличие воды в органической фазе может способствовать ускорению основной реакции вследствие увеличения полярности среды за счет увеличения скорости отрыва протона от дистанционного промежуточного комплекса [6]. Ускорение реакции хлорангидридов с диаминами в присутствии воды экспериментально было показано Литвиненко и Поповым на примере реакции 2,4-динитробензолсульфохлорида с диэтиламином в бензole [7].

Все сказанное выше свидетельствует о том, что вода в органической фазе необходима для успешного протекания процессов поликонденсации в эмульсионных системах. Вот почему создание эмульсионных систем для проведения поликонденсации наиболее целесообразно проводить на основе органических жидкостей, смешивающихся с водой.

Следует вновь отметить, что изученные в настоящей работе эмульсионные системы имеют малое поверхностное натяжение на границе раздела фаз (до 5 дин/см), в то время как для протекания реакции по межфазному механизму необходимо минимум 10 дин/см [8]. Низкое поверхностное натяжение является, по нашему мнению, характерным свойством эмульсионной поликонденсации.

Выводы

- Изучено влияние соотношения и состава фаз при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина и изофталоилхлорида в системе тетрагидрофуран — вода — сода. Дано объяснение полученной зависимости.

- Высказано предположение о том, что для получения высокомолекулярных полимеров методом эмульсионной поликонденсации необходимо наличие определенного количества воды в органической фазе эмульсии.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
7 XII 1964

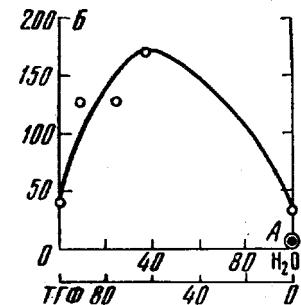


Рис. 2. Зависимость растворимости *m*-фенилендиамина в смесях тетрагидрофуран — вода от состава смеси:

Точка А — растворимость *m*-фенилендиамина в водном растворе соды (0,66 моль/л). По оси ординат — растворимость г/100 мл (Б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов, Успехи химии, 30, 606, 1961.
4. Р. Морган, Сб. Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 86.
5. Г. В. Тайлог, J. Amer. Chem. Soc., 69, 635, 1947.
6. Л. Б. Соколов, А. С. Астахова, Высокомолек. соед., 5, 176, 1963.
7. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. общ. химии, 33, 1059, 1963.
8. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева, Высокомолек. соед., 2, 991, 1960.

EFFECT OF THE PHASE RATIO AND COMPOSITION IN THE EMULSION POLYCONDENSATION OF AROMATIC DIAMINES AND ACYL DICHLORIDES

L. B. Sokolov, T. V. Kudim

Summary

The dependence of the molecular weight of the polymer and the characteristics of the emulsion system on the ratio and composition of the phases has been determined in the emulsion polycondensation of *m*-phenylenediamine and isophthalyl chloride in the system tetrahydrofuran — water — soda. It has been shown that for formation of a high molecular polymer there must be a certain amount of water in the organic phase. An explanation of the relations found has been given.
