

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 4

УДК 541.64+678.675

ВЛИЯНИЕ И РОЛЬ АКЦЕПТОРОВ HCl ПРИ ЭМУЛЬСИОННОМ ПОЛИАМИДИРОВАНИИ С УЧАСТИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ *

Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим

Применение метода эмульсионной поликонденсации — поликонденсации в эмульсионной системе, протекающей в объеме одной из составляющих ее фаз [1, 2], — к реакциям, идущим с выделением такого побочного продукта как хлористый водород, требует наличия в системе акцептора хлористого водорода (щелочки).

При этом следует ожидать, как и в случае межфазной поликонденсации, достаточно сильного влияния природы и количества применяемого акцептора на величину молекулярного веса получающегося полимера. При этом влияние акцептора в случае эмульсионной поликонденсации может быть достаточно сложным, поскольку он может влиять не только на скорость побочной реакции гидролиза, но и действовать как высыпатель, изменяя такие характеристики эмульсионной системы, как соотношение фаз, поверхностное натяжение и т. д.

Нами было изучено влияние природы и количества акцепторов HCl на величину молекулярного веса образующегося полимера и на некоторые характеристики системы при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) и хлорангидрида изофтальевой кислоты (ХАИК) в системе тетрагидрофуран — вода — акцептор.

Методика опытов

Опыты по изучению влияния природы и количества акцептора при эмульсионной поликонденсации проводили следующим образом: ХАИК растворяли в тетрагидрофуране и при быстром перемешивании прибавляли к водному раствору *m*-ФДА и акцептора. Перемешивание вели в течение 10 мин., полученный полимер отфильтровывали, промывали 3 раза горячей водой и сушили. Определяли характеристическую вязкость полимера в концентрированной H₂SO₄.

Условия опытов по синтезу полiamида были следующие: концентрация ХАИК в тетрагидрофуране (ТГФ) 0,33 моль/л; концентрации *m*-ФДА (*c*_{ДА}) в воде 0,33 моль/л, исходное соотношение водной и органической фазы 1:1. В качестве акцепторов применяли Na₂CO₃, NaOH и NaOH с добавкой NaCl.

Поскольку при слиянии указанных растворов компонентов происходит образование эмульсии и синтез полимеров протекает в последней, то представляло интерес определить некоторые равновесные характеристики модельных эмульсионных систем, которые отличались от реальных лишь тем, что в них отсутствовал дихлорангидрид. Специальными опытами было показано, что наличие в органической фазе дихлорангидрида не влияет существенно на характеристики двухфазной системы. Опыт с модельными системами состоял в том, что 37,5 мл раствора диамина (*c*_{ДА} 0,33 моль/л) и акцептора различной природы и концентрации смешивали с таким же объемом ТГФ. После смешения растворов в системе наступало расслоение и определялись следующие характеристики: 1) соотношение фаз системы; 2) содержание

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

воды в органической фазе; 3) поверхностное натяжение на границе раздела фаз; 4) коэффициенты распределения диамина и акцептора между органической и водной фазами.

Необходимо отметить большую лабильность систем и связанные с этим трудности проведения эксперимента.

Поверхностное натяжение на границе органической и водной фаз определяли по методу Ребиндера, видоизмененному для проведения измерений на границе двух жидкостей [3].

Содержание воды в органической фазе определяли титрованием по Фишеру, содержание акцептора в той же фазе — потенциометрическим титрованием. Содержание *m*-ФДА в фазах определяли по методу азосочетания [4].

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов по изучению влияния акцептора на синтез полимера в эмульсионной системе вода — ТГФ — акцептор даны в таблице и на рисунке.

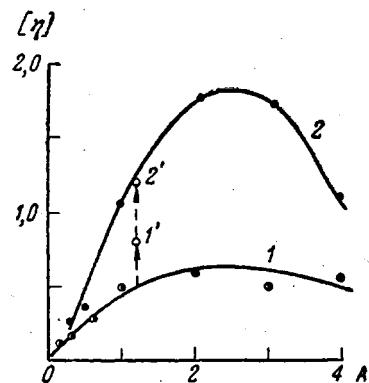
Из рассмотрения данных таблицы и рисунка видно, что в системах с малым содержанием акцептора молекулярный вес полимера очень мал. Это может быть связано с тем, что в таких системах количество акцептора меньше стехиометрического (соотношение акцептора и HCl менее чем 1 : 0,25) и не обеспечивает полного связывания HCl и кроме того происходит полное смешение фаз. Для выяснения влияния этих причин были проведены опыты, в которых за счет меньшей концентрации компонентов в одном случае имелась ярко выраженная граница раздела, в другом ее не было. Количество акцептора в этих опытах было одинаково (в расчете на выделяющуюся HCl). Результаты опытов следующие: $[\eta] = 0,99$ в двухфазной системе; $[\eta] = 0,32$ в гомогенной системе.

Из этих данных видно, что молекулярный вес полимера, полученного в двухфазной системе, значительно больше, чем полимера, полученного в гомогенной системе.

Следовательно, акцептор нужен не только для связывания HCl, но и в качестве высаливателя для создания двухфазной эмульсионной системы.

Таким образом, здесь находит свое новое подтверждение высказанная ранее [1, 2] мысль о том, что наличие двухфазной эмульсионной системы необходимо для успешного синтеза высокополимеров, так как при этом значительно уменьшается доля гидролиза как исходного хлорангидрида, так и концевых хлорангидридных групп за счет резкого разделения реакционного объема на зону нейтрализации и зону реакции. ($K_1 \gg 1$, $K_2 \ll 1$). * Как видно из таблицы, системы, в которых образуется высокомолекулярный полимер, отвечают этому требованию: $K_1 = 6,3 - 55,5$, $K_2 = 0,0005 - 0,064$.

При увеличении содержания соды в системе (см. таблицу и рисунок) концентрация ее в органической фазе уменьшается и до определенного



Зависимость молекулярного веса (вязкости) полимера от количества акцептора (в эквивалентах к выделяющемуся HCl) при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты:
 1 — NaOH, 2 — Na₂CO₃, 1' — NaOH + NaCl (1,14 моль/л),
 2' — NaOH + NaCl (2,28 моль/л).
 A — число молей акцептора на 1 моль HCl

*
 $K_1 = \frac{c_{\text{ДА}} \text{ в органическом растворителе}}{c_{\text{ДА}} \text{ в водной фазе}}$; $K_2 = \frac{c_{\text{соды}} \text{ в органическом растворителе}}{c_{\text{соды}} \text{ в водной фазе}}$

момента симбатно этому увеличивается молекулярный вес образующегося полимера. Это говорит о том, что наибольшее влияние на величину молекулярного веса (кроме отмеченного ранее [1, 2] соотношения компонентов) имеет гомогенный гидролиз хлорангидрида в органической фазе. Очевидно, поэтому ни в одном случае при отсутствии границы раздела нами не был получен высокомолекулярный полимер.

Однако из приведенных данных видно, что при очень большом содержании акцептора молекулярный вес полимера начинает уменьшаться. Это связано, очевидно, с очень большой концентрацией соды в водной фазе (до 1,85 моль/л) и с все возрастающей ролью гетерогенного (на границе раздела фаз эмульсии) гидролиза хлорангидрида.

Обращают на себя внимание данные таблицы о сильной зависимости молекулярного веса (вязкости) полимера от природы акцептора: при той же концентрации NaOH молекулярный вес полимера значительно меньше, чем в присутствии Na_2CO_3 . Из данных таблицы видно, что в случае применения NaOH диамин недостаточно полно переходит в органическую фазу, а при большей концентрации NaOH сильно увеличивается гетерогенный гидролиз хлорангидрида.

Поскольку полный переход амина в органическую фазу является, очевидно, непременным условием успешного протекания эмульсионной поликонденсации, как это было отмечено ранее [1, 2], то следовало ожидать, что создание в системах с NaOH условий, способствующих более полному переходу диамина в органическую фазу, должно привести к получению высокомолекулярного продукта.

Действительно, добавление NaCl в систему с NaOH (см. рисунок) значительно увеличивает молекулярный вес полимера, так как при этом уве-

Влияние природы и количества акцептора HCl на молекулярный вес полифенилизофталамида и характеристики систем при эмульсионной поликонденсации

Исходная концентрация акцептора в водной фазе, моль/л	Концентрация акцептора, моль/моль HCl	Характеристики системы после смешения							K_2 (соды), % от теории	Выход полимера, %	[η]
		Состав фаз H_2O : органическая фаза	Н ₂ O в органической фазе, вес. %	на границе раздела, одинак.	концентрация реагентов в органической фазе, моль/л	количество диамина, переданного в органическую фазу, %	K_1 (диамин)	Концентрация акцептора, моль/л			
0,08	0,25	Смешение фаз									
0,16	0,50	1:9,0	49	1,4	0,18	84,5	1,7	0,038	0,20	0,200	94 0,36
0,33	1,00	1:7,8	—	2,0	0,19	88,0	9,4	0,060	0,94	0,064	94 1,05
0,66	2,00	1:2,8	38	2,0	0,22	96,0	8,7	0,024	1,18	0,020	95 1,80
0,99	3,00	1:2,3	31	6,2	0,24	98,5	28,9	0,014	1,60	0,008	92 1,80
1,32	4,00	1:1,8	26	13,0	0,26	99,0	55,5	0,001	1,85	0,0005	94 1,20

Акцептор — Na_2CO_3

0,08	0,25	Смешение фаз									
0,16	0,50	1:9,0	49	1,4	0,18	84,5	1,7	0,038	0,20	0,200	94 0,36
0,33	1,00	1:7,8	—	2,0	0,19	88,0	9,4	0,060	0,94	0,064	94 1,05
0,66	2,00	1:2,8	38	2,0	0,22	96,0	8,7	0,024	1,18	0,020	95 1,80
0,99	3,00	1:2,3	31	6,2	0,24	98,5	28,9	0,014	1,60	0,008	92 1,80
1,32	4,00	1:1,8	26	13,0	0,26	99,0	55,5	0,001	1,85	0,0005	94 1,20

Акцептор — NaOH

0,08	0,12	Смешение фаз									
0,16	0,25	То же									
0,33	0,50	»	»								
0,66	1,00	1:0,97	26	0,2	0,32	75	3,1	0,045	0,62	0,072	95 0,50
1,32	2,00	1:1,1	18	1,0	0,31	80	4,6	0,005	1,21	0,004	— 0,59
1,98	3,00	1:1,1	13	4,9	0,31	92	10,1	0,003	1,79	0,001	— 0,48
2,64	4,00	1:1,1	—	—	0,31	95	16,7	0,0005	2,40	0,0002	— 0,54

Акцептор — NaOH с добавкой NaCl (A)

0,8+1,14 (A)	1,2	1:0,97	11	—	0,33	82	4,6	0,001	0,81	0,001	95 0,8
0,8+2,28 (A)	1,2	1:0,97	7	—	0,33	86	6,3	0,001	0,81	0,001	94 1,2

личивается содержание диамина в органической фазе, что способствует получению полимера с большим молекулярным весом.

Характерно, что выход полимера во всех случаях, рассмотренных нами, равен 92—96 % *, т. е. близок к теоретическому. Это резко отличает эмульсионный вариант поликонденсации от межфазного, где возможно получение достаточно высокомолекулярного продукта при низком выходе полимера. Эта разница вытекает из различия механизма обоих способов поликонденсации.

В заключение следует отметить, что при эмульсионной поликонденсации условия в зоне реакции (например, pH) достаточно постоянны во время реакции вследствие полного отвода HCl через границу раздела в водную фазу. Это является достаточно большим преимуществом этого способа поликонденсации как перед межфазным способом поликонденсации, так и перед проведением поликонденсации в растворе.

Выводы

1. Изучено влияние различных акцепторов HCl(Na_2CO_3 , NaOH) при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты в системе тетрагидрофуран — вода.

2. Показано, что акцептор (его природа и концентрация) сильно влияет на характеристики эмульсионной системы и через них — на молекулярный вес образующегося полимера.

3. Показано, что условием получения высокомолекулярного продукта при эмульсионной поликонденсации является разделение компонентов реакции и акцептора, по фазам эмульсии, обусловленное как соответствующими значениями коэффициентов распределения, так и высаливающим действием неорганических компонентов эмульсии.

4. Показано, что в определенных условиях эмульсионной поликонденсации существенное влияние на величину молекулярного веса полимера начинает оказывать гетерогенный гидролиз дихлорангидрида на границе раздела фаз.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
1 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
2. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 601, 1965.
3. Л. А. Козаровицкий, Сб. Физико-химические основы процессов печатания. Труды НИИ ОГИЗа, вып. 5, 1937.
4. Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайыштейн, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1958, стр. 204.

EFFECT AND ROLE OF HCl ACCEPTORS IN EMULSION POLYAMIDATION WITH PARTICIPATION OF AROMATIC REAGENTS

L. B. Sokolov, T. V. Kudim

Summary

The effect of the amounts of various HCl acceptors (NaOH , Na_2CO_3) in the emulsion polycondensation of *m*-phenylenediamine and isophthalyl dichloride in the system tetrahydrofuran-water has been investigated. It has been shown that the molecular weight of the polyamide has a maximum, depending on the acceptor concentration. This is due to the existence of termination routes: homogeneous saponification of the chloride by alkali in the organic phase and its heterogeneous saponification at the emulsion interfacial boundaries.

* Выход 76—80% в отдельных опытах связан с потерей низкомолекулярных продуктов при выделении полимера.