

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В работе использовали поли-3,3'-диметилдифенилметанфумар-N,N'-диэтиламид с молекулярным весом 22 000, полученный методом межфазной поликонденсации по методике, описанной ранее [1]. Акрилонитрил многократно обрабатывали 10%-ным водным раствором едкого кали, затем тщательно промывали дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли при атмосферном давлении. Фракция, соответствующая акрилонитрилу, отбиралась при 76°/745 мм. Содержание азота по данным микроанализа 26,2%, вычислено 26,4%.

Диметилформамид кипятили с P₂O₅ в течение 3—4 час., после чего перегоняли в вакууме, т. кип. 50°/12 мм.

Дициклогексилпероксидикарбонат (ЦГПК) осаждали из ацетона водой, промывали метанолом, сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl₂. Чистота продукта составляла 99,8%.

Получение сополимеров. Сополимеризацию полифумарамида с акрилонитрилом в блоке проводили по методике, описанной ранее [3]; при сополимеризации в растворителе полиамид и акрилонитрил растворяли в диметилформамиде и добавляли ЦГПК. Реакционные пробирки с раствором помещали в термостат. По истечении определенного промежутка времени гелеобразный сополимер отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали диметилформамидом, подсушивали и экстрагировали диметилформамидом 20 час. Выход сополимера определяли после экстракции.

Исследование сополимеров. Для определения физико-механических свойств использовали бруски размером 120 × 10 × 15 мм в стандартных условиях. Термомеханические кривые снимали на приборе Журкова при нагрузке 1 кг/см².

Выводы

1. Изучена сополимеризация поли-3-3'-диметилдифенилметан-фумар-N,N'-диэтиламида с акрилонитрилом в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната.

2. Найдены условия получения сополимеров с максимальным выходом и лучшими физико-механическими свойствами.

3. Показано, что сополимеры ПААН имеют высокие упругие деформации при повышенных температурах, обладают термостойкостью в пределах до 300° и хорошей химической стойкостью в концентрированных щелочах и разбавленных кислотах.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, *Высокомолек. соед.*, 5, 363, 1963.
2. О. Я. Федотова, Хоанг Ким Тьонг, Н. М. Козырева, Г. С. Колесников, *Высокомолек. соед.*, 8, 536, 1966.
3. О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, *Высокомолек. соед.*, 8, 31, 1966.

УДК 541.64:678.675

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

В. З. Никонов, Л. В. Соколов

Поликонденсация в двухфазных системах может протекать в кинетической или диффузионной области (эмульсионный и межфазный варианты процесса) в зависимости от условий проведения процесса и природы мономеров [1].

Однако, несмотря на то, что диффузионный механизм межфазного варианта поликонденсации принимается рядом авторов [1, 2], количест-

венное изучение диффузионной кинетики этого способа в настоящее время отсутствует.

Настоящая работа посвящена изучению диффузионных параметров процессов поликонденсации тетраметиленамина (путресцина) и декаметиленамина с дихлорангидридом изофталевой кислоты (ХАИК) в статических условиях, гарантирующих протекание процесса в диффузионной области, в системе хлороформ — вода.

Методика исследования

Синтез полиамидов проводили в стеклянном реакторе (стакан диаметром 60 мм). Раствор ХАИК в хлороформе заливали в реактор через воронку, после чего приливали водный раствор диамина с эквивалентным количеством щелочи. Впаи подводящей трубки воронки с раствором диамина находился у уровня раствора ХАИК, что позволяло приливать водный раствор диамина без возмущения поверхности хлороформа.

Для определения характеристик синтезируемой полимерной пленки реактор устанавливали в весах «Меопта» под свободно подвешенным вместо чашки весов верхним цилиндром (диаметром 30 мм). На отшлифованном выступающем дне реактора помещался нижний металлический цилиндр. Оба цилиндра были тщательно притерты и размагничены. Реактор крепили таким образом, чтобы при опускании верхнего цилиндра на нижний их плоскости соприкосновения были строго параллельны. Реакцию останавливали добавлением соляной кислоты. Образовавшуюся полимерную пленку опускали на нижний цилиндр сливанием растворов через специальные краны. Создавая определенное давление верхнего цилиндра на пленку (разбалансированием весов), измеряли с помощью катетометра КМ-6 перемещение метки верхнего цилиндра, т. е. сжатие пленки. Экстраполированием на нулевое давление определяли невозмущенную толщину пленки. После этого пленку полимера извлекали из реактора, промывали в условиях, исключающих потери полимера, обрабатывали ацетоном и сушили при 100—110°.

Определяли выход (вес пленки) и приведенную вязкость 0,25%-ного раствора полимера в H_2SO_4 в микровискозиметре типа Уббеллоде.

Исходные вещества. В работе использовали дихлоргидрат путресцина марки ч., из которого путресцин выделяли растворением в водной фазе необходимого количества NaOH; декаметиленамин с т. пл. 60°; хлороформ марки ч., высушенный $CaCl_2$ и переогнанный на ректификационной колонке. Характеристики чистоты применяемых образцов ХАИК даны в примечании к таблице.

Зависимость параметров процесса гетерогенного синтеза полиамидов от времени синтеза в системе вода—хлороформ

Время сек.	Вес пленки, г	η	Толщина пленки, мм	Средняя плотность пленки *, $г/см^3$	Истинная плотность пленки *, $г/см^3$	$D_{эфф}$, $см^2/сек$
Система путресцин (0,182 моль/л) — ХАИК ** (0,136 моль/л)						
300	0,0039±0,0007	0,528	0,046±0,006	0,030	0,030	$2,07 \cdot 10^{-8}$
600	0,0028±0,0003	—	0,045±0,016	0,022	0,005	$0,74 \cdot 10^{-8}$
900	0,0044±0,0020	0,445	0,090±0,060	0,017	0,005	$1,58 \cdot 10^{-8}$
1800	0,0054±0,0008	0,448	0,216±0,008	0,008	0,005	$1,92 \cdot 10^{-8}$
3600	0,0065±0,0009	0,444	0,250±0,008	0,009	0,005	$1,58 \cdot 10^{-8}$
Система путресцин (0,182 моль/л) — ХАИК *** (0,136 моль/л)						
600	0,0060±0,0005	0,442	0,094±0,005	0,022	0,011	$3,29 \cdot 10^{-8}$
900	0,0070±0,0005	0,452	0,140±0,030	0,018	0,011	$3,78 \cdot 10^{-8}$
1800	0,0100±0,0005	0,452	0,210±0,010	0,017	0,011	$3,57 \cdot 10^{-8}$
3600	0,0122±0,0008	0,446	0,315±0,035	0,014	0,011	$3,78 \cdot 10^{-8}$
Система декаметиленамин (0,016 моль/л) — ХАИК ** (0,136 моль/л)						
300	0,0113±0,0008	0,476	0,021±0,004	0,185	0,185	$0,92 \cdot 10^{-9}$
600	0,0113±0,0016	0,485	0,035±0,002	0,109	0,060	$0,78 \cdot 10^{-9}$
1800	0,0127±0,0014	0,476	0,084±0,008	0,075	0,060	$1,02 \cdot 10^{-9}$
3600	0,0257±0,0015	0,460	0,105±0,010	0,086	0,060	$0,92 \cdot 10^{-9}$

* η — полимера/см³.

** ХАИК с т. пл. 43,6°, СОСІ 61,60±0,3 (вычислено 62,54), %СООН 0,20±0,05 (вычислено 0).

*** ХАИК с т. пл. 43,3°, СОСІ 62,24±0,1 (вычислено 62,54), %СООН 0,13±0,01 (вычислено 0).

Были измерены некоторые характеристики полимерной пленки в зависимости от времени синтеза: вес пленки (w), толщина пленки (δ), приведенная вязкость (η); рассчитана средняя плотность пленки (по полимеру) как отношение $d_{\text{ср}} = w/S\delta$, а также истинная плотность (по полимеру) пленки $d = Sdw/d\delta$ из зависимости $w = f(\delta)$. По измеренным величинам рассчитывали эффективный коэффициент диффузии ($D_{\text{эфф}}$) диаминов. Расчет вели по уравнению:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - c_w} = \frac{D_{\text{эфф}}}{\delta} S k_p \tau, \quad (1)$$

полученного интегрированием уравнения [3]:

$$-\frac{dc}{d\tau} = D_{\text{эфф}} S \frac{k_p c - c^*}{\delta}, \quad (2)$$

где c — концентрация диамина в водной фазе, равная $(c_0 - c_w)$; c_0 — начальная концентрация диамина в водной фазе; c_w — изменение концентрации диамина за счет убыли его в реакции с образованием полимера, c^* — концентрация в зоне реакции (принята равной 0); k_p — коэффициент распределения диамина (равный отношению $c_{\text{орг}}/c_{\text{H}_2\text{O}}$, где $c_{\text{H}_2\text{O}}$, $c_{\text{орг}}$ — равновесные концентрации соответственно в водной и органической фазах); S — площадь межфазной поверхности.

Уравнение (2) описывает стационарное течение процесса, когда градиент концентрации не изменяется по толщине пленки и основное сопротивление переносу вещества обусловлено пленкой полимера.

Коэффициент распределения путресцина в присутствии NaCl, образовавшегося при выделении путресцина из хлоргидрата, был постоянным (в области концентраций 0,03—2 моль/л) и оказался равным $0,0467 \pm 0,0004$.

Измеренные нами равновесные концентрации декаметиленамина в области рабочих концентраций связаны уравнением Шилова [4]:

$$c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{орг}}^{0,937 \pm 0,014} = 0,0692 - 0,0014 \quad (3)$$

При малых степенях превращения это уравнение может быть заменено коэффициентом распределения ($k_p = 11,0$ при $c = 0,016$ моль/л).

Рассчитанный с учетом этих данных $D_{\text{эфф}}$ вместе с другими экспериментальными данными приведен в таблице.

Из приведенных в таблице данных видно, что вес и толщина пленки растут с увеличением продолжительности синтеза. Средняя плотность пленки уменьшается, а истинная плотность не изменяется во времени. Следовательно, в первые моменты времени, вероятно, на границе раздела фаз образуется значительно более плотная пленка полимера, по сравнению с пленкой, образовавшейся при дальнейшем росте.

Для грубой оценки плотности первоначальной пленки использовали среднюю плотность пленки, синтезированной за наименьшее исследуемое время (300 сек.).

Из полученных данных следует, что плотность первоначальной пленки, по крайней мере, в 5—10 раз больше, чем плотность следующих за ней слоев. Образование на границе раздела в первые моменты процесса более плотной пленки, определяющей последующее течение процесса, было постулировано ранее [5]. Вероятной причиной образования такой пленки может быть повышенная концентрация мономеров на границе раздела в первый момент времени, обусловленная как большим начальным градиентом концентраций, так и поверхностной активностью мономеров.

Дальнейший рост полимерной пленки происходит при стационарном течении процесса, о чем свидетельствует постоянство $D_{\text{эфф}}$, найденного по уравнению (2), во времени. Переход к стационарному течению процесса обусловлен резким уменьшением скорости диффузии, обусловленным полимерной пленкой, образовавшейся в первый момент времени.

Так как образование первичной пленки происходит, вероятно, при нестационарном течении процесса, то, следовательно, процесс поликонденсации, протекающей на границе раздела фаз, может быть охарактеризован двумя стадиями — нестационарной и стационарной диффузии.

Из данных таблицы видно, что $D_{эфф}$ диаминов в исследуемых условиях имеют значения 10^{-8} — 10^{-9} , что на 2—3 порядка меньше коэффициента диффузии в гомогенных условиях (10^{-5} — 10^{-6} [4]). Сравнение найденных $D_{эфф}$ и констант скоростей химической реакции [4] показывает, что при межфазной поликонденсации диффузионное торможение химической реакции может иметь место только в стационарной области. С другой стороны, $D_{эфф}$ должен зависеть от условий синтеза, так как он по аналогии с коэффициентом диффузии в дисперсных средах [6] зависит от свойств первичной пленки, которые в свою очередь определяются параметрами нестационарной диффузии. Так, с увеличением концентрации ХАИК при синтезе полидекаметиленизофталамида коэффициент диффузии увеличивается от $0,73 \cdot 10^{-9}$ при $c_{ХАИК} = 0,068$ моль/л до $1,72 \cdot 10^{-9}$ при $c_{ХАИК} = 0,278$ моль/л при прочих равных условиях.

В подобных процессах определенную роль может играть растворимость олигомерных продуктов. Следовательно, высокой растворимостью олигомерных продуктов взаимодействия путресцина и ХАИК можно объяснить изменение плотности пленки и $D_{эфф}$ с изменением качества ХАИК при синтезе политетраметиленизофталамида, а также некоторые различия в синтезах обоих полиамидов. Высокая растворимость олигомерных продуктов позволяет осуществить межфазный синтез политетраметиленизофталамида из раствора олигомеров в хлороформе и водного раствора щелочи.

Кроме основной реакции — полиамидирования, в зоне реакции происходит реакция солеобразования. Так как реакция протекает в органической фазе и соли диаминов нерастворимы в хлороформе, то в пленке должно содержаться то же количество соли диамина, что и диамина, вступившего в основную реакцию.

Специальными опытами было установлено, что в пленке содержится меньшее количество соли диамина по сравнению с количеством диамина, вступившего в реакцию, причем относительное содержание соли в пленке зависит от продолжительности синтеза. Меньшему количеству хлоргидрата путресцина в пленке соответствует больший молекулярный вес.

Выводы

1. Измерены параметры гетерофазного синтеза полидекаметиленизофталамида и политетраметиленизофталамида в статических условиях и рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии в стационарном процессе.

2. Показано, что в первый момент времени образуется более плотный слой полимера, определяющий протекание процесса в стационарной диффузионной области.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
24 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 213.
2. R. C. Kispert, R. G. Griskay, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2337, 1965.
3. А. А. Абрамзон, М. В. Островский, Ж. прикл. химии, 36, 608, 1963.
4. Б. И. Броунштейн, А. С. Железняк, Физико-химические основы жидкостной экстракции, изд-во «Химия», 1966, стр. 53.
5. Л. В. Турецкий, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 3, 1449, 1961.
6. В. М. Прохоров, Коллоидн. ж., 25, 60, 1963.