

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИИ И В РАСТВОРЕ

*Л. Б. Соколов, С. С. Медведь*

При эмульсионной поликонденсации основная реакция образования полимера протекает полностью в объеме органической фазы двухфазной системы. Это делает эмульсионную поликонденсацию по ряду закономерностей похожей на поликонденсацию в гомогенном растворе, что отмечалось ранее [1]. Однако было показано также [2], что гетерогенность системы (наличие двух фаз) играет при эмульсионной поликонденсации определенную роль и влияет на ход процесса.

Поэтому представляет большой интерес сравнение закономерностей эмульсионной поликонденсации и поликонденсации в растворе в одинаковых условиях и, в особенности, в одних и тех же растворителях. Это позволит сделать определенные выводы относительно возможностей эмульсионной поликонденсации, ее особенностей и механизма.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование синтеза ряда ароматических полиамидов в растворах и эмульсиях в циклических кетонах и бензонитриле.

### Экспериментальная часть

Изучались реакции образования полиамидов из *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА), 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДДЭ), *o*-толидина (*o*-Т) и дихлорангидридов изофталевой (ДХАИК) и терефталевой (ДХАТК) кислот в эмульсионных системах на основе циклогексанона (ЦГ — H<sub>2</sub>O), метилциклогексанона (МЦГ — H<sub>2</sub>O), бензонитрила (БН — H<sub>2</sub>O) и в растворах ЦГ, МЦГ и БН.

**Методика синтеза.** Эмульсионное полiamидирование проводили по методике [2]. Концентрация исходных веществ составляла 0,3 моль/л; общий объем фаз 150 мл, соотношение фаз 1:1. Реакцию проводили в реакторе — смесителе при интенсивном перемешивании (5000 об/мин). При синтезе поли-*m*-фениленизофталамида к 75 мл раствора *m*-ФДА и акцептора в воде при перемешивании добавляли раствор ДХАИК в 75 мл ЦГ. При работе с ДДЭ и *o*-Т последние растворяли в 40 мл растворителя (ЦГ, МЦГ, БН), которые добавляли к растворенному в 75 мл воды акцептору, и к этой смеси при перемешивании приливали раствор дихлорангидрида в 35 мл растворителя. В качестве акцепторов HCl применяли NaHCO<sub>3</sub> (*c* = 0,6 моль/л); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (*c* = 0,3 моль/л) и NaOH (*c* = 0,6 моль/л).

Поликонденсацию в растворе проводили в том же реакторе, концентрация исходных веществ составляла также 0,3 моль/л, реакционный объем — 100 мл. Акцепторы HCl: пиридин (*c* = 0,6 моль/л; 4,6% по объему), триэтиленидиамин (ТЭДА) (*c* = 0,3 моль/л), триэтиламин (ТЭА) (*c* = 0,6 моль/л; 7,7% по объему).

По окончании реакции (10 мин.) в реакционную смесь добавляли осадитель — CCl<sub>4</sub> (100 мл), далее полимер отфильтровывали, промывали и сушили. Определяли логарифмическую вязкость 0,5%-ного раствора полимера в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Условия синтеза:** концентрация исходных веществ, температура, продолжительность были одинаковыми для обоих методов поликонденсации. Малые добавки акцепторов при поликонденсации в растворе (5—7 об.-%), а также малая растворимость воды в применяемых растворителях (до 8 об.-%) позволяют в первом приближении считать растворители, применяемые при этих двух видах поликонденсации, идентичными.

В исследованных нами гетерогенных системах ЦГ — H<sub>2</sub>O, МЦГ — H<sub>2</sub>O и БН — H<sub>2</sub>O реакция полiamидирования протекает в объеме органической фазы, а не на границе раздела. Это подтверждается соответствующими значениями коэффициентов распределения и зависимостью молекулярного веса от исходного соотношения мономеров.

**Исходные вещества и растворители.** Применили: *m*-ФДА-основание марки ч.д.а.; *o*-Т-основание, марки «специальный», ДДЭ-основание, т. пл. 186°; ДХАИК, т. пл. 43,6°; ДХАТК, т. пл. 81—82°.

Технический ЦГ сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и подвергали двукратной перегонке, т. кип. 153—156°. МЦГ (смесь изомеров) обезвоживали по аналогичной методике, т. кип. 163—169°. БН перегоняли в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Пиридин обезвоживали кипячением над KOH и затем перегоняли, т. кип. 115°. ТЭА перегоняли над ДХАИК, т. кип. 90°. NaHCO<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH — марки ч.д.а.

## Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов приведены в таблице. Из таблицы видно, что молекулярные веса полiamидов, полученных в растворе и в эмульсии того же растворителя, значительно различаются. Вязкости полимеров, полученных на основе *м*-ФДА и ДХАИК, ДДЭ и ДХАИК в эмульсии ЦГ — Н<sub>2</sub>O и *o*-Т и ДХАИК в эмульсии МЦГ — Н<sub>2</sub>O в 1,3—2,3 раза больше, чем в растворе. Вязкости полимеров на основе ДДЭ и ДХАТК, *o*-Т и ДХАИК в растворе в ЦГ и *o*-Т и ДХАИК в растворе в БН в 2,2—2,4 раза больше, чем в соот-

**Молекулярные веса ( $\eta_{ig}$ ) \* ароматических полiamидов, синтезированных в растворе и в эмульсиях различных растворителей**

Исходные вещества		Раство- ритель	Вязкость						K ** диамина		
			в растворе			в эмульсии					
диамин	хлоран- гидрид		акцепторы		акцепторы						
			P***	T <sub>эДА</sub>	TЭА	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH			
МФДА	ДХАИК	ЦГ	0,15	0,30	0,55	1,27	1,26	1,04	5,8		
ДДЭ	ДХАИК	ЦГ	0,31	0,84	1,44	1,83	1,98	1,85	20,8		
ДДЭ	ДХАТК	ЦГ	0,31	0,54	0,78	0,33	0,36	0,35	20,8		
<i>o</i> -Т	ДХАИК	ЦГ	0,21	0,66	1,09	0,30	0,43	0,49	70		
<i>o</i> -Т	ДХАИК	МЦГ	0,19	0,43	0,71	0,61	1,11	1,07	123		
<i>o</i> -Т	ДХАИК	БН	0,77	0,84	2,62	0,71	1,07	0,67	182		

\* Усредненные значения из данных нескольких опытов.

\*\*  $K = \frac{c_{\text{орг}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}$ ; определяли методами азосочетания [3].

\*\*\* Пиридин.

ветствующих эмульсионных системах. Отсюда следует, что в зависимости от природы полимера и растворителя наиболее эффективен тот или другой метод.

Из таблицы видно также, что методы поликонденсации в растворе и в эмульсии сильно отличаются по влиянию природы акцептора HCl на молекулярный вес полимера: при поликонденсации в растворе молекулярный вес прямо зависит от силы акцептора, при эмульсионной поликонденсации — не зависит.

Так, в растворе наиболее высокомолекулярные полiamиды получены во всех случаях при применении в качестве акцептора ТЭА (самый сильный акцептор,  $pK_a = 10,87$ ), низкомолекулярные — пиридина ( $pK_a = 5,23$ ).

Зависимость молекулярных весов полимеров от природы (силы) акцептора находится в согласии с положением о том, что лимитирующей стадией при ацилировании аминов хлорангидридами является стадия отрыва протона (HCl) от промежуточного комплекса [3].

Природа и сила акцептора в гетерогенных эмульсионных системах ЦГ — Н<sub>2</sub>O, МЦГ — Н<sub>2</sub>O и БН — Н<sub>2</sub>O не оказывает существенного влияния на величину молекулярного веса. Это может быть связано с тем, что при эмульсионной поликонденсации могут накладываться другие факторы (например, гидролиз) или с тем, что отвод HCl в этих системах идет настолько быстро, что уже не является лимитирующей стадией.

Наиболее важным вопросом при обсуждении полученных результатов следует считать вопрос о причинах различия молекулярных весов полимеров, полученных разными методами в один и тех же растворителях.

Наиболее интересным является случай, когда молекулярный вес при эмульсионной поликонденсации больше, чем при поликонденсации в растворе. При этом следует отметить следующее. Во всех изучаемых нами

случаях образование полиамидов протекало быстро, полимер выпадал в осадок сразу после смешения реагентов (за исключением полиамида из *o*-Т и ДХАИК в БН с ТЭА, получавшегося в виде набухшей массы). По-видимому, конечный молекулярный вес полимера зависит от степени завершенности реакции в момент выпадения. Поскольку время выпадения полимера при поликонденсации в растворе и эмульсии в первом приближении одно и то же, то увеличение молекулярного веса при эмульсионной поликонденсации следует отнести к увеличению скорости реакции роста за счет более быстрого отвода HCl. Однако это нельзя объяснить, как в случае гомогенных органических систем, соответствующим изменением pH среды (увеличением концентрации гидроксильных ионов) за счет силы акцепторов ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ ) и полярности среды.

ЦГ и МЦГ не оказывают существенного влияния на силу оснований [4]. Поэтому с некоторыми допущениями можно принять, что для ТЭА в ЦГ  $\text{pH} \approx 12$ , для ТЭДА  $\text{pH} \approx 11$ , а для 0,6 моль/л раствора  $\text{NaHCO}_3$   $\text{pH} = 8,5$ . Отсюда становится ясным, что ускорение основной реакции в случае эмульсионной поликонденсации не связано непосредственно с pH водной фазы.

Было показано [5], что ряд реакций с переносом протона, протекающих в водной среде, имеет аномально высокую скорость. Это связывается с тем, что перенос протона в водной среде сводится просто к сдвигу протонов вдоль цепи водородных связей без разрыва сольватных оболочек.

Очевидно, что такой механизм ускорения реакции полиамидирования возможен и при эмульсионной поликонденсации. И в этом случае отщепление и нейтрализация HCl в эмульсии органический растворитель — вода может протекать таким же особым образом. Следовательно, применение воды при синтезе высокомолекулярных полимеров в гетерогенных (в том числе эмульсионных) системах является принципиальным.

В самом деле, при поликонденсации в гетерофазной системе из двух органических жидкостей или в случае поликонденсации на границе раздела органическая жидкость — газ образуются сравнительно низкомолекулярные полиамиды с небольшим выходом [6].

### Выводы

1. Проведено сравнительное исследование реакций полиамидирования в эмульсии и в растворе в одинаковых растворителях. Показано, что при эмульсионной поликонденсации в системах, мало смешивающихся с водой, молекулярный вес не зависит от природы и силы акцепторов HCl.

2. Предложено объяснение влияния особых условий эмульсионных систем на величину молекулярного веса (нейтрализация HCl).

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
24 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 601, 1965.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
3. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.
4. Г. А. Лайтинен, Химический анализ, изд-во «Химия», 1966, стр. 75.
5. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, изд-во «Мир», 1966, стр. 268.
6. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 192, 237.