

УДК 541.64/10

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ЭМУЛЬСИИ И В РАСТВОРЕ

Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Н. В. Новожилова,
Т. В. Кудим, В. Д. Герасимов, Д. Ф. Соколова,
Г. А. Кузнецов

Поликонденсация в растворе, особенно сопровождающаяся выпадением полимера при синтезе, и эмульсионная поликонденсация (протекание процесса синтеза полимера в объеме органической фазы) являются в настоящее время сравнительно малоизученными способами проведения поликонденсационных процессов. Оба способа проведения процесса поликонденсации являются особенно плодотворными при синтезе жесткоцепных полимеров, имеющих, как правило, пониженную растворимость, и позволяют [1] получать высокомолекулярные жесткоцепные полимеры в средах, не являющихся термодинамическими растворителями полимеров. Но и в этом случае, т. е. при выпадении полимера из реакционной среды при синтезе, природа ее, безусловно, будет играть существенную роль и оказывать влияние на стадии, составляющие процесс синтеза, и, следовательно, определять молекулярный вес образующегося полимера.

Влияние природы органического растворителя при проведении процессов поликонденсации изучалось на примерах поликонденсации в истинных растворителях [2], где молекулярный вес полимера прямо зависит от растворяющей способности растворителя, и на примере межфазной поликонденсации [3], где отмечалось, что образование высокомолекулярного продукта способствует применение растворителя «оптимальной» растворяющей способности. Однако эти выводы не могут быть перенесены на отмеченные способы — поликонденсацию, сопровождающуюся выпадением полимера, и эмульсионную поликонденсацию, поскольку механизмы этих процессов резко отличны.

В настоящей работе изучено влияние природы и состава органического растворителя на величину молекулярного веса некоторых ароматических полиамидов при синтезе их эмульсионной поликонденсацией и поликонденсацией в растворе (с выпадением полимера). С целью выявления при этом специфики и особенностей обоих способов параллельно исследовали синтез в эмульсионных системах и растворах с применением одних и тех же органических растворителей.

Синтез ароматических полиамидов в различных органических растворителях. Ранее было показано [4], что молекулярные веса образцов поли-3,3'-диметил-4,4'-дифенилизофталамида (ПДДИА), полученных в эмульсии и растворе в различных органических растворителях, различны (см. табл. 1).

ПДДИА нерастворим в БН, ЦГ и МЦГ (см. табл. 1) и лишь в незначительной степени набухает в них. Поэтому непосредственным растворением или определением степени набухания невозможно выяснить, какой из этих органических растворителей является лучшим для данного полимера. Для решения этой задачи мы исходили из положения о том, что нерастворитель при достаточно сильном содействии к полимеру может способствовать

упорядочению его структуры [5]. По-видимому, чем сильнее будет сродство среды к полимеру, тем быстрее будет протекать процесс упорядочения структуры. Оценивая структурные изменения в полимере, вызванные различными растворителями, можно расположить эти растворители в определенный ряд по их сродству к полимеру (растворяющей способности).

Рентгенограммы образцов ПДДИА после 24 час. набухания в БН, ЦГ и МЦГ приведены на рис. 1. Из рис. 1, а видно, что наиболее упорядоченным оказался образец, набухавший в БН, а наименее упорядоченным — в МЦГ. Отсюда следует, что по улучшению растворяющей способности по отношению к ПДДИА данные органические растворители можно расположить в ряд: МЦГ < ЦГ < БН. С целью выяснения влияния применяющегося при синтезе акцептора HCl, например ТЭА, на растворяющую способность был проведен аналогичный опыт в присутствии ТЭА. На рис. 1, б приведены рентгенограммы образцов ПДДИА, набухавшего в БН, ЦГ и МЦГ в присутствии ТЭА. Из сравнения рисунков 1, а и б видно, что добавка ТЭА в количестве, применяемом при синтезе, существенно не влияет на растворяющую способность.

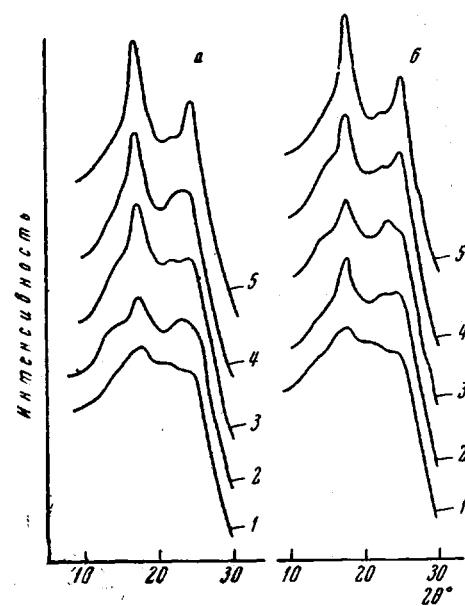


Рис. 1. Рентгенограммы ПДДИА после 24 час. набухания:

1 — исходный образец, 2 — в МЦГ, 3 — в ЦГ, 4 — в БН, 5 — кристаллический образец; а — в чистых органических растворителях; б — в присутствии ТЭА (0,6 М раствор)

пример, в присутствии пиридина η_{lg} и 0,77 (БН), в присутствии ТЭА: 0,71; 1,09 и 2,62 соответственно. Следовательно, при поликонденсации в растворе в присутствии одного и того же акцептора HCl η_{lg} меньше всего в МЦГ, а больше — в БН. Наравна: 0,19 (МЦГ), 0,21 (ЦГ)

и 0,77 (БН), в присутствии ТЭА: 0,71; 1,09 и 2,62 соответственно. Следовательно, при поликонденсации в растворе, сопровождающейся выпадением полимера, чем лучше растворитель, тем больше молекулярный вес образующегося в нем полимера.

Таблица 1

Молекулярные веса образцов ПДДИА η_{lg} , синтезированных в растворе и эмульсии в различных органических растворителях

Растворитель	Вязкость					
	в растворе		в эмульсии			
	акцепторы					
	пиридин	ТЭДА *	ТЭА **	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
Метилциклогексанон (МЦГ)	0,19	0,43	0,71	0,61	1,11	1,07
Циклогексанон (ЦГ)	0,21	0,66	1,09	0,30	0,43	0,49
Бензонитрил (БН)	0,77	0,84	2,62	0,71	1,07	0,67

* ТЭДА — триэтилендиамин; ** ТЭА — триэтиламин.

Весьма интересно было провести такое сопоставление для случая эмульсионной поликонденсации в системах: БН — вода — акцептор, ЦГ — вода — акцептор и МЦГ — вода — акцептор. В эмульсионной системе БН — вода — Na_2CO_3 (БН — лучший растворитель) полиамид получен с $\eta_{lg} = 1,07$. Но молекулярный вес полимера, полученного в системе МЦГ — вода — Na_2CO_3 (МЦГ — самый плохой растворитель), примерно такой же ($\eta_{lg} = 1,11$), а в системах ЦГ — вода — акцептор молекулярные веса низки ($\eta_{lg} = 0,3—0,49$), хотя как растворитель ЦГ стоит между МЦГ и БН.

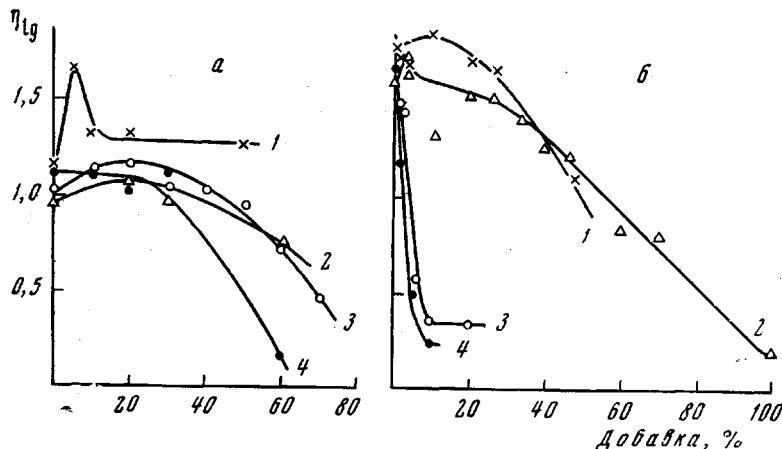


Рис. 2. Зависимость η_{lg} ПДОИА от состава смешанного растворителя ЦГ + добавка:

1 — ДМАА, 2 — ацетона, 3 — CCl_4 , 4 — циклогексана; а — поликонденсация в растворе, б — эмульсионная поликонденсация в системе ЦГ — вода — добавка — Na_2CO_3

Таким образом, прямой связи между величиной молекулярного веса и растворяющей способностью органического растворителя не найдено. Следует отметить, что в случае эмульсионной поликонденсации влияние среды на процесс поликонденсации, а значит и на величину молекулярного веса намного сложнее, чем в случае поликонденсации в растворе. Сравнение различных органических растворителей связано с определенными трудностями, поскольку природа растворителя одновременно влияет на несколько физико-химических характеристик процесса, например, на скорость основной и побочных реакций, скорость выпадения полимера. С этой точки зрения, по-видимому, целесообразнее проследить влияние природы растворителя при добавлении к нему веществ, улучшающих или ухудшающих его как растворитель.

Синтез ароматических полиамидов в эмульсии и растворе с применением смешанных органических растворителей. Нами была изучена зависимость молекулярного веса поли-4,4'-дифенилоксидизофталамида (ПДОИА) от состава органического растворителя при эмульсионной поликонденсации и поликонденсации в растворе, сопровождающейся выпадением полимера, в системах растворителей на основе ЦГ. Результаты опытов приведены на рис. 2.

Из рис. 2, а видно, что при поликонденсации в растворе (акцептор HCl — ТЭА) добавки CCl_4 , ацетона и циклогексана, которые являются осадителями для ПДОИА, к ЦГ приблизительно одинаково влияют на молекулярный вес образующегося полимера. При увеличении содержания CCl_4 или ацетона до 20% молекулярный вес полимера немного возрастает, что можно, вероятно, объяснить некоторым улучшением растворяющей способности. При дальнейшем увеличении содержания в смеси CCl_4 , ацетона или циклогексана до 60% и более наблюдается резкое уменьше-

ние молекулярного веса, а в чистых CCl_4 , ацетоне и циклогексане полимер, как таковой, не образуется (например, в CCl_4 получен продукт с η_{D} в диметилформамиде с 5% LiCl , равной 0,08). Это уменьшение молекулярного веса связано с сильным уменьшением растворяющей способности растворителя как по отношению к полимеру, так и к одному из мономеров: 4,4'-диаминодифенилоксид (ДДО) практически не растворяется в CCl_4 и циклогексане, и ограниченно растворим в ацетоне.

Добавка к ЦГ хорошего растворителя — N,N-диметилацетамида (DMAA) приводит к резкому возрастанию молекулярного веса с максимумом при 5%, что связано со значительным улучшением растворителя.

Таблица 2

Изменение содержания воды в органической фазе эмульсионных систем
ЦГ — добавка — вода — Na_2CO_3

Добавка	Содержание воды (вес. %) при количестве добавки, %										
	0	1,33	2,66	5,33	10,66	20,0	26,6	33,3	40,0	46,6	60,0
Ацетон	5,8	6,0	6,1	—	6,9	8,0	9,4	10,9	12,3	15,2	32,2
DMAA	5,8	—	—	—	6,7	7,0	7,4	—	—	8,5	—
CCl_4	5,8	—	4,9	4,2	—	2,0	—	—	—	—	—
Циклогексан	5,8	5,2	4,9	4,5	3,5	—	—	—	—	—	—

Действительно, при содержании в смеси 10% и более DMAA образующийся полимер уже не выпадает из раствора, но молекулярный вес его несколько понижается, хотя и остается значительно большим, чем при такой же добавке CCl_4 и других осадителей. Это понижение молекулярного веса, возможно, связано с побочной реакцией дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХАИК) с DMAA [6].

Из рис. 2, б видно, что в случае эмульсионной поликонденсации зависимость молекулярного веса η_{D} от исходного состава органической фазы носит принципиально иной характер, причем добавки осадителей, которые при поликонденсации в растворе действовали одинаково, по-разному влияют на молекулярный вес. Так, добавка около 5% CCl_4 или циклогексана, не смешивающихся с водой, приводит к резкому понижению молекулярного веса, который при дальнейшем увеличении содержания добавки практически не меняется. Добавки органических растворителей, хорошо смешивающихся с водой, наоборот, приводят к некоторому возрастанию молекулярного веса. Так, содержание в исходной органической фазе 1,33% ацетона вызывает повышение вязкости ПДОИА от 1,60 до 1,73; затем молекулярный вес уменьшается пропорционально содержанию ацетона в исходной органической фазе. Наличие максимума, вероятно, можно объяснить некоторым улучшением растворяющей способности органической фазы, а дальнейшее падение вязкости связано, очевидно, с понижением растворимости как полимера, так и ДДО и с возрастанием процессов обрыва (гидролиз). Добавка DMAA (хороший растворитель) также приводит к повышению молекулярного веса полимера ($\eta_{\text{D}} = 1,85$ при содержании 10,66% DMAA в исходной органической фазе), затем он довольно резко понижается, что, по-видимому, связано с возрастанием реакций обрыва.

Тот факт, что добавки CCl_4 , циклогексана и ацетона при поликонденсации в растворе проявляют одинаковый эффект, а при эмульсионной — различный, является наиболее интересным. Поскольку при поликонденсации в растворе с содержанием 20—30% CCl_4 или циклогексана полимер образуется с достаточно высоким молекулярным весом, столь резкое падение вязкости при добавке к органической фазе CCl_4 или циклогексана

нельзя объяснить понижением растворяющей способности; оно связано, по-видимому, с различным изменением состава органической фазы при их введении. Было установлено, что введение этих веществ в органическую фазу влияет на содержание в ней воды. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при добавке ацетона или ДМАА содержание воды в органической фазе увеличивается, а CCl_4 или циклогексана — уменьшается.

Таблица 3

**Влияние соотношения компонентов эмульсионной системы
ЦГ — ацетонитрил — вода — Na_2CO_3 на величину
молекулярного веса (η_{lg}) ПмФИА и сополимера 75/25**

Исходное соотношение компонентов, мл			Содержание воды в органической фазе, %	η_{lg} ПмФИА	η_{lg} сополимера
вода	ацетонитрил	ЦГ			
40	60	0	—	0,23	0,24
40	0	60	5,5	1,33	1,00
40	10	50	11,0	1,12	0,89
40	20	40	12,2	0,74	0,69
40	30	30	12,3	0,78	0,52
50	13	37	9,2	1,57	1,57
60	10	30	24,7	0,76	1,00
60	20	20	24,5	0,64	0,74
60	30	10	23,9	0,46	0,36

Таким образом, приведенные данные говорят о том, что наличие определенного количества воды в органической фазе способствует образованию полимера с высоким молекулярным весом.

В связи с этим была изучена зависимость молекулярного веса полим-фениленизофталамида (ПмФИА) и сополимера на основе 75% *m*-фе-нилендиамина, 25% *n*-фенилендиамина и ДХАИК от состава органиче-ской фазы эмульсионной системы
ЦГ — ацетонитрил — вода — Na_2CO_3 .

Полученные данные и некоторые ха-рактеристики системы приведены в табл. 3.

Как видно из данных, приведен-ных в табл. 3, полимеры с наиболь-шим молекулярным весом получаются в эмульсионной системе, органиче-ская фаза которой состоит из двух ор-ганических растворителей и содер-жит 9,2% воды.

Вопрос о роли воды при эмульси-онной поликонденсации один из са-мых интересных. Предполагают [1], что вода может играть роль катали-затора основной реакции. Кроме того, показано, что для ПмФИА тетрагидрофуран (ТГФ), содержащий 12% воды, является лучшим рас-творителем, чем безводный ТГФ [7]. Можно предположить, что и в дан-ном случае увеличение содержания воды способствует некоторому улуч-шению растворяющей способности органической фазы. По-видимому, на-личие определенного количества воды в органической фазе является не-обходиым условием успешного протекания эмульсионной поликонден-сации. Как видно из высказанного, каждая эмульсионная система ха-рактеризуется каким-то определенным содержанием воды в органической фазе, которое не всегда будет оптимальным для всех полимеров. Из дан-ных, приведенных в табл. 4, видно, что эмульсионные системы на основе

Таблица 4

Содержание воды в органической фазе эмульсионных систем после эмульгиро-вания (вес. %)

Система	Акцепторы			
	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	без ак-цепто-ра
МЦГ — вода	4,5	4,6	4,4	5,2
ЦГ — вода	5,6	5,8	5,2	6,5
БН — вода	1,0	1,0	0,9	1,2

МЦГ, ЦГ и БН отличаются по содержанию воды в органической фазе.

Присутствующая в органической фазе вода, вступая в реакцию с хлорангидридом, может препятствовать образованию полимера с высоким молекулярным весом.

Сравнение скорости гидролиза хлорангидрида в эмульсионных системах на основе различных органических растворителей. Наличие сравнительно большого количества воды в органической фазе и водного раствора щелочи позволяет предполагать, что гидролиз хлорангидрида может быть одним из основных факторов, препятствующих образованию полимеров с высоким молекулярным весом при эмульсионной поликонденсации. Молекулярный вес, кроме других факторов, может определяться соотношением скоростей основной реакции и гидролиза. Омылению могут подвергаться и хлорангидридные группы, находящиеся на концах растущих макромолекул. Поэтому выяснение роли гидролиза в процессе эмульсионной поликонденсации является важной задачей.

Таблица 5

Степень гидролиза ДХАИК и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХАТК) в эмульсионных системах

(Время — 10 мин., исходное соотношение водной и органической фаз 1 : 1)

Водная фаза	Степень гидролиза, %			
	ДХАИК		ДХАТК	
	органический растворитель			
	ЦГ	МЦГ	БН	ЦГ
Вода	55	47	1	58
0,5 M раствор NaCl	47	38	1	56
0,6 M раствор NaHCO ₃	84	86	51	—
0,3 M раствор Na ₂ CO ₃	84	85	63	—
0,6 M раствор NaOH	89	92	54	82

Действительно, при уменьшении содержания воды (добавлением высаливателя NaCl) степень гидролиза уменьшается (содержание воды в органической фазе для систем растворитель — 0,5 M раствор NaCl в воде составляет: ЦГ — 5,8; МЦГ — 4,3 и БН — 0,9%). Уменьшение гидролиза в присутствии высаливателя связано, по-видимому, с уменьшением доли гомогенного гидролиза, т. е. гидролиза, протекающего в объеме органической фазы.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что в присутствии акцепторов интенсивность гидролиза возрастает. Так, в системах на основе ЦГ омыляется 84—88, МЦГ — 85—92, БН — 51—63% ДХАИК. Природа акцептора по-разному влияет на гидролиз: если в системах с ЦГ и МЦГ максимальная степень гидролиза наблюдается в присутствии NaOH — 89 и 92%, соответственно, то в системах на основе БН — в присутствии Na₂CO₃. Без дополнительных исследований этот факт объяснить невозможно, но можно предположить, что большую роль в данном случае может играть пусть и незначительная, но определенная величина растворимости акцептора в органической фазе. Следует отметить, что самая высокая степень гидролиза наблюдается в системе с МЦГ, хотя содержание воды в органической фазе меньше, чем для систем с ЦГ. Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что ДХАИК и ДХАТК в одинаковых условиях омыляются примерно в одинаковой степени.

Сопоставляя данные табл. 5 с молекулярными весами (η_{lg}) ПДДИА, полученного в эмульсионных системах на основе ЦГ, МЦГ и БН (табл. 1), можно заключить, что гидролиз не всегда является определяю-

щим фактором в процессе эмульсионной поликонденсации. Омылению могут подвергаться и хлорангидридные группы, находящиеся на концах растущих макромолекул. Поэтому выяснение роли гидролиза в процессе эмульсионной поликонденсации является важной задачей. В качестве первого приближения к решению этой задачи нами было проведено сравнительное исследование гидролиза ДХАИК в эмульсионных системах на основе МЦГ, ЦГ и БН в условиях, близких к условиям эмульсионной поликонденсации. Результаты приведены в табл. 5. Из этих данных видно, что гидролиз ДХАИК (в отсутствие диамина и акцептора) наиболее интенсивно протекает в системе ЦГ — вода и наименее интенсивно — в системе БН — вода. При этом степень гидролиза пропорциональна содержанию воды в органической фазе. Действительно, при уменьшении содержания воды (добавлением высаливателя NaCl) степень гидролиза уменьшается (содержание воды в органической фазе для систем растворитель — 0,5 M раствор NaCl в воде составляет: ЦГ — 5,8; МЦГ — 4,3 и БН — 0,9%).

Уменьшение гидролиза в присутствии высаливателя связано, по-видимому, с уменьшением доли гомогенного гидролиза, т. е. гидролиза, протекающе-

щим фактором обрыва при эмульсионной поликонденсации. Действительно, полиамид образуется с самым высоким молекулярным весом именно при условиях, способствующих самому интенсивному протеканию гидролиза, т. е. в системе на основе МЦГ. С этой точки зрения интересным является факт, что в системе ЦГ — ацетон — вода — Na_2CO_3 (исходное содержание ацетона 60%) ПДОИА получен с η_{sp} 0,84, т. е. намного большей, чем в системе ЦГ — циклогексан — вода — Na_2CO_3 (20% циклогексана) — 0,28, хотя степени гидролиза ДХАИК для этих систем равны 54 и 33%, соответственно.

Интересно отметить, что в эмульсионных системах гидролиз протекает намного интенсивнее, чем в межфазных. Если в системе ЦГ — вода в течение 10 мин. гидролизуется 55% ДХАИК, то в межфазной системе бензол — вода в течение 15 мин. — всего 0,51% [8]. Это хорошо согласуется с незначительным содержанием воды в органической фазе межфазных систем. Так, для системы CCl_4 — вода оно составляет всего 0,008%. В присутствии акцепторов в эмульсионных системах гидролиз протекает также намного интенсивнее, чем в межфазных. Так, в системе бензол — вода в присутствии эквимолярного количества КОН в течение 30 мин. омыляется 39,7% ДХАИК [8].

Тем не менее молекулярные веса ароматических полиамидов, полученных в эмульсионных системах, значительно выше, чем в межфазных. Характеристическая вязкость в H_2SO_4 , ПмФИА, полученного в упомянутой выше системе CCl_4 — вода, равна всего 0,3, в то время как в эмульсии ТГФ — вода — Na_2CO_3 (содержание воды в органической фазе 38%) равна 1,5—2,0 [9].

Из всего этого следует, что гидролиз в двухфазных системах не всегда является причиной образования полимера с низким молекулярным весом.

О взаимной связи природы органического растворителя, процессов выпадения и упорядочения структуры и молекулярного веса полимеров. Известно, что условия выделения из раствора определяют ту или иную структуру полимера. При медленном осаждении полимер обладает высо-

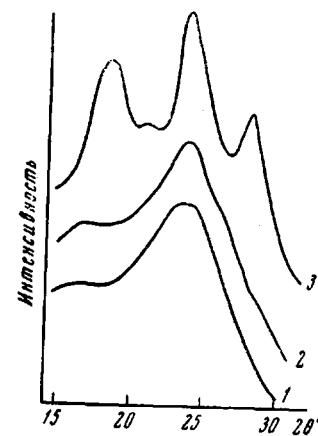


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ПмФИА:
 1 — аморфный неупорядоченный;
 2 — аморфный упорядоченный;
 3 — кристаллический

Таблица 6

Сравнение свойств образцов ПмФИА с различной аморфной структурой
 (кривые 1 и 2 на рис. 3)

Свойства	Образец	
	1	2
Растворимость в диметилформамиде, % (прозрачность 5%-ного раствора)	~90	<1
Теплота растворения, кал/г	37	32
Величина деформации при термомеханических испытаниях, %; 320°*	~50	~7
Способность истекать через капилляр диаметром 3 мм при 320°*	Истекает под давлением 100 кГ/см²	Не истекает под давлением 1000 кГ/см²

* Взяты из [11].

кой степенью упорядоченности, при быстром — он аморфен [10]. Поскольку при синтезе в таких органических растворителях, как МЦГ, ЦГ и БН после выпадения полимера из раствора (эмulsionи) в обычных условиях его молекулярный вес практически существенно не возрастает, то можно считать, что в случае синтеза в нерастворителе он определяется

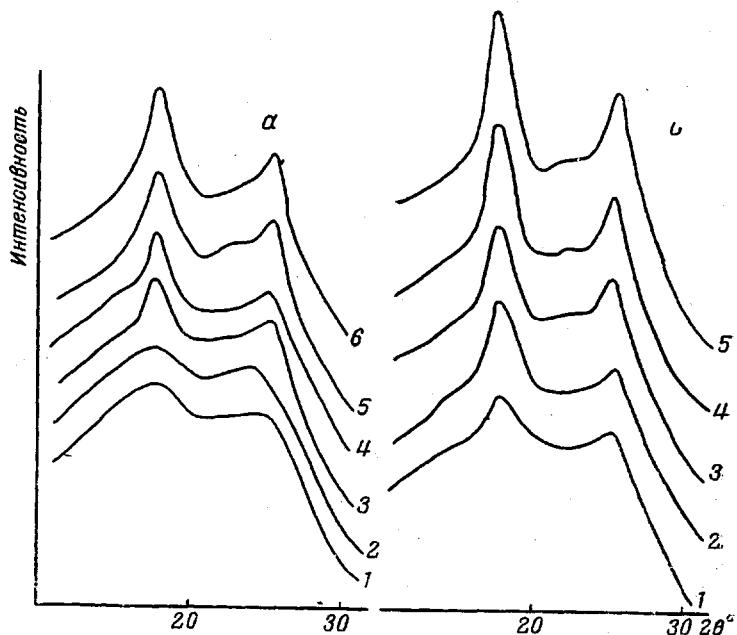


Рис. 4. Рентгенограммы образцов ПДДИА, полученных:
а — эмульсионной поликонденсацией: 1, 2 — в МЦГ, 3, 4 — в ЦГ, 5, 6 —
в БН; б — поликонденсацией в растворе: 1, 2 — в МЦГ, 3, 4 — в ЦГ,
5 — в БН

соотношением скоростей роста и выпадения v_p / v_v . С другой стороны, v_v и скорость упорядочения, а также склонность к упорядочению структуры взаимно связаны. Особенно большое значение процессов упорядочения структуры при поликонденсации, сопровождающейся выпадением полимера, вытекает из того факта, что даже небольшая разница в упорядоченности полимеров типа ароматических полиамидов вызывает резкое изменение их свойств, в том числе и растворимости. На рис. 3 приведены рентгенограммы трех образцов ПмФИА различной степени упорядоченности. Рентгенограммы образцов 1 и 2 отличаются незначительно, но свойства их, приведенные в табл. 6, резко различны.

Поскольку при поликонденсации в эмульсии и в растворе, сопровождающейся выпадением полимера, последний образуется в среде нерастворителя, представляет значительный интерес сравнение структуры полииамидов, полученных этими методами. На рис. 4, а и б приведены рентгенограммы

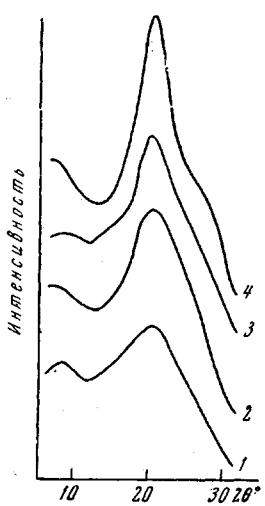


Рис. 5. Рентгенограммы образцов ПДОИА, полученных:
1, 2 — поликонденсацией в растворе в ЦГ (акцептор —
HCl — ТЭА); 3, 4 — эмульсионной поликонденсацией
в системе ЦГ — вода — Na_2CO_3

образцов ПДДИА, полученных в эмульсионных системах на основе МЦГ, ЦГ, БН (а) и в растворе (б), причем для исключения влияния молекулярного веса на структуру исследовали образцы примерно одинакового молекулярного веса. Из рисунка видно, что, в общем, степень упорядоченности возрастает в ряду МЦГ, ЦГ, БН как в эмульсии, так и в растворе, причем полиамиды, полученные в растворе, более упорядочены, чем полученные в эмульсии того же органического растворителя. Однако может наблюдаться и противоположная картина: так ПДОИА, как видно из рис. 5, с большей степенью упорядоченности образуется при эмульсионной поликонденсации.

Соотношение v_p/v_b будет увеличиваться при переходе к хорошему растворителю, что и наблюдается при поликонденсации в растворе, сопровождающейся выпадением полимера, в ряду МЦГ, ЦГ, БН (синтез ПДДИА), так как скорость выпадения v_b из хорошего растворителя будет меньшей. Можно ожидать, что это соотношение будет уменьшаться при увеличении концентрации мономеров, поскольку из концентрированных растворов выпадение полимера происходит быстрее [10]. Нами была изучена зависимость молекулярного веса η_{ig} и упорядоченности структуры ПДОИА от концентрации мономеров при эмуль-

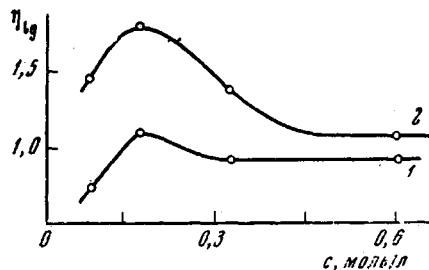


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса η_{ig} ПДОИА от концентрации мономеров:

1 — поликонденсация в растворе в ЦГ (ТЭА); 2 — эмульсионная поликонденсация в системе ЦГ — вода — Na_2CO_3

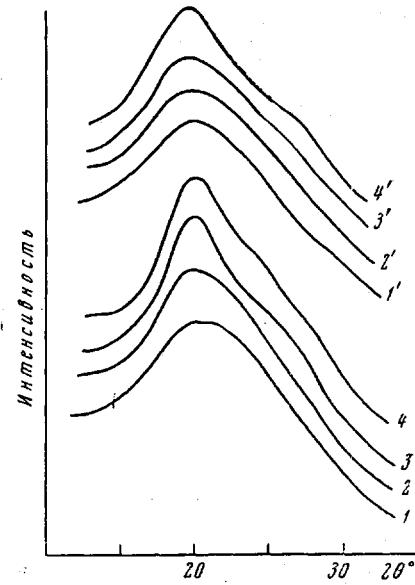


Рис. 7. Рентгенограммы образцов ПДОИА, полученных при разной концентрации исходных веществ (моль/л):

1, 1' — 0,07; 2, 2' — 0,15; 3, 3' — 0,3; 4, 4' — 0,6; 1—4 — в эмульсионной системе ЦГ — вода — Na_2CO_3 ; 1'—4' — в растворе в ЦГ (ТЭА)

ционной поликонденсации в системе ЦГ — вода — Na_2CO_3 и в растворе в ЦГ. На рис. 6 приведена зависимость η_{ig} от концентрации мономеров, а на рис. 7 — рентгенограммы соответствующих полиамидов. Из рис. 6 видно, что оптимальной концентрацией мономеров для обоих способов поликонденсации является 0,15 моль/л. Уменьшение или повышение этой концентрации приводит к падению молекулярного веса. Из рис. 7 видно, что при большей концентрации полимеры получаются более упорядоченными, т. е. в данном случае рост макромолекул лимитируется выпадением за счет упорядочения.

Очевидно, скорость выпадения связана не только с природой органического растворителя, но и в значительной мере зависит от природы полимера, и в некоторой степени пропорциональна склонности полимера к упорядочению структуры.

В работе [4] было показано, что некоторые ароматические полиамиды получаются с высоким молекулярным весом при эмульсионной поликонденсации, другие — при поликонденсации в растворе, сопровождающейся

Таблица 7

Связь способности к кристаллизации и эффективности поликонденсации в эмульсии и растворе

Исходные вещества		Кристаллизуемость*	Органический растворитель	η_{lg} полимера, полученного	
диамин	хлорангидрид			в эмульсии	в растворе
<chem>H2N-c1ccc(N)cc1</chem>	<chem>CCl(C(=O)c1ccccc1)OC</chem>	++	ЦГ	1,27 **	0,55 **
<chem>H2N-c1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	То же	+	ЦГ	1,93 **	1,44 **
<chem>H2N-c1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	<chem>CCl(C(=O)c1ccccc1)OC</chem>	+++	ЦГ	0,36 **	0,78 **
То же	<chem>CCl(C(=O)c1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1)OC</chem>	+++	ЦГ	0,64	0,89
<chem>H2N-c1ccc(N)cc1</chem>	То же	+	ЦГ	1,99	0,96
<chem>H2N-c1ccc(cc1)N(C)C</chem>	<chem>CCl(C(=O)c1ccccc1)OC</chem>	+++	ЦГ	0,49 **	1,09 **
То же	То же	+++	МЦГ	1,11 **	0,71 **
»	»	+++	БН	1,07 **	2,62 **
<chem>H2N-c1ccc(N)cc1</chem>	»	+++	ТГФ	0,28	—
<chem>H2N-c1ccc(N)cc1</chem>	<chem>CCl(C(=O)c1ccccc1)OC</chem>	+++	ТГФ	0,30	—

* Качественная оценка склонности к кристаллизации: + — малая, ++ — средняя и +++ — большая. ** По данным [4].

выпадением полимера. Действительно, как видно из данных, приведенных в табл. 7, эффективность того или иного способа поликонденсации может быть связана со склонностью полимера к упорядочению структуры. Все полиамиды, склонные к кристаллизации, т. е. к более быстрому выпадению, получаются с большим молекулярным весом при поликонденсации в растворе, сопровождающейся выпадением полимера. Исключением является образование ПДДИА в растворе в МЦГ с меньшим молекулярным весом, чем в эмульсии.

Экспериментальная часть *

Синтез полиамидов проводили по методике, описанной в [4].

Определение сродства растворителя к полимеру. Исходный ПДДИА получали осаждением водой из 2%-ного раствора полиамида (образец с $\eta_{lg} = 1,06$) в ДМАА с 5% LiCl при интенсивном перемешивании. Кристаллический ПДДИА получали медленным добавлением воды к раствору полимера [10]. Образцы исходного полимера выдерживали в исследуемых органических растворителях в течение 24 час., затем отфильтровывали, тщательно промывали горячей водой и сушили при 100–110°. Исследование структуры проводили с помощью дифрактометра УРС-50ИМ с фильтрованным CuK_{α} -излучением.

Содержание воды в органических растворителях (органической фазе) определяли титрованием стандартным раствором Фишера. Для подавления возможных побочных реакций в качестве растворителя применяли пиридин [12]. Максимальная относительная ошибка составляла $\pm 4\%$.

Гидролиз хлорангидридов. Определение степени гидролиза хлорангидридов в отсутствие акцепторов проводили по методике, аналогичной [8]. Раствор хлорангидрида концентрации 0,3 моль/л в исследуемом растворителе приливали при ра-

* В экспериментальной части принимали участие С. А. Воронина и Г. А. Кирсанова.

ботающей мешалке к соответствующим водным растворам. Через 10 мин. перемешивание прекращали, реакционную смесь переливали в делительную воронку и отделяли водную фазу, в которой определяли содержание HCl потенциометрическим титрованием 0,1 н. KOH. Контрольными опытами было установлено, что выделяющийся HCl практически полностью находится в водной фазе. В серии опытов с применением акцепторов степень гидролиза определяли по содержанию в водной фазе ионов Cl⁻, которые титровали потенциометрически 0,1 н. раствором AgNO₃.

Растворимость и теплоты растворения ПМФИА определяли, как описано в [7].

Для оценки склонности к кристаллизации образец полимера выдерживали в течение 30 мин. при температуре выше температуры размягчения, после чего исследовали его структуру с помощью дифрактометра.

Исходные вещества и растворители. Температура плавления ДХАИК 43,6°, ДХАТК 82°, дихлорангидрида дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой кислоты 88°, ДДО 189°, *m*- и *n*-фенилендиамины марки ч.д.а; МЦГ, ЦГ, БН и ТЭА очищали как в [4]. Ацетонитрил для очистки несколько раз перегоняли над P₂O₅ до прекращения окрашивания [13]. Ацетон сушили прокаленным CaCl₂ и перегоняли над ДХАИК, CCl₄ и циклогексан — над P₂O₅, NaHCO₃, Na₂CO₃ и NaOH марки ч.д.а.

Выходы

1. Исследовано влияние природы органического растворителя на величину молекулярного веса при эмульсионной поликонденсации и поликонденсации в растворе, сопровождающейся выпадением полимера. Показано, что при поликонденсации в растворе молекулярный вес зависит от средства органического растворителя к полимеру, а для эмульсионной поликонденсации такой связи не найдено.

2. Наличие определенного количества воды в органической фазе является необходимым условием успешного протекания эмульсионной поликонденсации.

3. Исследовано влияние природы органического растворителя на реакцию гидролиза дихлорангидрида изофталевой кислоты в эмульсионных системах на основе метилциклогексанона, циклогексанона и бензонитрила и показано, что образование поли-3,3'-диметил-4,4'-дифенилизофталамида с невысоким молекулярным весом в системах циклогексанон — вода — акцептор обусловлено не гидролизом.

4. Показано, что выпадение, особенно сопровождающееся упорядочением структуры, может быть причиной образования низкомолекулярных продуктов.

5. Методом эмульсионной поликонденсации целесообразно получать полiamиды, неспособные к упорядочению структуры.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 149.
- П. В. Морган, Химия и технология полимеров, 1964, № 1, 86.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед. 2, 64, 1960; Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед. 2, 711, 1960.
- Л. Б. Соколов, С. М. Медведь, Высокомолек. соед., Б10, 514, 1968.
- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 110.
- В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
- В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова, Г. А. Кузнецова, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., А10, 1971, 1968.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., З, 984, 1961.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
- В. М. Савинов, Г. А. Кузнецова, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
- Авт. свид. СССР 208936, 1965; Бюлл. изобретений, 1968, № 4, 93.
- Дж. Митчелл, Д. Смит, Акваметрия, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 154.
- А. Вайсбергер, Э. Прокшаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 419.

EFFECT OF NATURE OF ORGANIC SOLVENT
ON POLYCONDENSATION IN EMULSION
AND IN SOLUTION

*L. B. Sokolov, S. S. Medved, N. V. Novozhilova, T. V. Kudim,
V. D. Gerastimov, D. F. Sokolova, G. A. Kuznetsov*

Summary

Effects of solvents on polycondensation in emulsion and in solution accompanied by polymer precipitation have been studied for following solvents: methylcyclohexanone, cyclohexanon, benzonitrile and for binary systems: cyclohexanon- CCl_4 , aceton-dimethylacetamide. In solution molecular weight is ruled by solvent affinity to the polymer, it has that has not been observed in emulsion. Presence of certain amounts of water in organic phase is necessary condition for efficient emulsion reaction. Effect of solvent on hydrolysis of isophthalic acid dichloride has been studied. Polymer precipitation accompanied by rising of ordered structures can limit growth of the macromolecules. Emulsion polycondensation may be utilized for preparation of polyamides uncapable to form ordered structures.