

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 10

УДК 541.64:542.61

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ В РАСТВОРЕ, СОПРОВОЖДАЕМУЮ ВЫПАДЕНИЕМ ПОЛИМЕРА

A. H. Завьялов, T. A. Сорокина, T. B. Шабанова

Влияние природы растворителя на поликонденсацию, сопровождающуюся осаждением полимера, изучено недостаточно. При исследованиях в этом направлении [1, 2] в числе использованных растворителей применялись и такие, в которых образующийся полимер или частично растворялся, или набухал.

Этот факт, по нашему мнению, не дает возможности связать полученные результаты с природой растворителя, так как не соблюдаются идентичные условия синтеза.

В этой связи наиболее благоприятными объектами для исследования являются полиоксамиды, например полигексаметиленоксамид, который не растворяется и не набухает ни в одном из широко доступных органических растворителей.

Цель данной работы — изучение влияния природы органического растворителя на процесс образования и свойства полигексаметиленоксамида.

При выборе растворителей руководствовались тем, чтобы они имели различные значения энергии когезии (от 50 до 500 кал/см³), так как этот параметр, отражающий природу растворителя, хорошо коррелируется со структурой полимеров в растворе и в конденсированном состоянии после осаждения из раствора различными осадителями [3].

Экспериментальная часть

Диэтилоксалат квалификации «чистый» очищали от щавелевой кислоты, моноэтилоксалата и воды перемешиванием с гидроокисью кальция (10 вес. %). Последнюю отделяли фильтрацией, фильтрат сушили безводным хлористым кальцием, фильтровали и перегоняли в вакууме. Характеристикой чистоты диэтилоксалата являлись отсутствие кислой реакции по метилоранжу и показатель преломления n_{20} 1,4103.

Декаметилендиамин и гексаметилендиамин квалификации «чистый» очищали фракционной перегонкой в вакууме. Температуры плавления диаминов соответствовали литературным данным [4, 5].

Сушку *n*-гептана и толуола осуществляли металлическим натрием, этанола и метанола — магнием, активированным иодом, пропанола и бутанола — известью ацетона — хлористым кальцием, амидов кислот и диметилсульфоксида — цеолитами. Константы растворителей после фракционированной разгонки соответствовали литературным данным [6].

Реакцию поликонденсации диэтилоксалата с диамином проводили в трехгорлой колбе с мешалкой без доступа воздуха и влаги (под сухим азотом). Навеску диамина вносили в реактор, растворяли в органическом растворителе, а затем быстро вливали расчетное количество диэтилоксалата. После заданного времени реакцию останавливали добавкой в колбу метанольного раствора уксусной кислоты. Полимер отделяли фильтрацией, тщательно промывали метанолом и сушили при 50°. Параметры процесса: 25°, концентрация мономеров 2,5 моль/л, соотношение мономеров 1 : 1, продолжительность 24 часа.

О молекулярном весе полимеров судили по характеристической вязкости, которую определяли из вискозиметрических измерений раствора полиоксамида в кон-

центрированной серной кислоте при 20° по одной концентрации по формуле Соломона [7] (предварительно было установлено, что уравнение пригодно для полиоксамидов и ошибка не превышает 4 отн.%).

В качестве характеристики структуры полиоксамидов, полученных в различных растворителях, использовали плотность и температуру плавления. Плотность определяли пикнометрическим методом с использованием ультразвукового поля [8], температуру плавления — в капилляре.

Энергию когезии растворителей рассчитывали как в [3].

Результаты и их обсуждение

Данные по кинетике реакции диэтилоксалата с гексаметилендиамином в различных органических растворителях, представленные в таблице и на рис. 1, свидетельствуют о больших скоростях процесса и существенном влиянии органической среды на скорость реакции. Так, в растворителях с

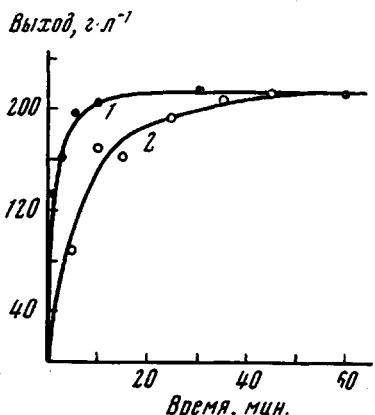


Рис. 1

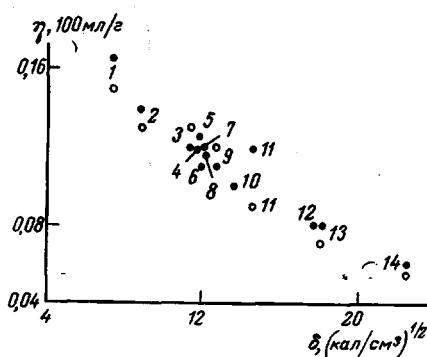


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поликонденсации диэтилоксалата и гексаметилендиамина в метаноле (1) и бутаноле (2)

Рис. 2. Влияние природы растворителя на характеристическую вязкость $[\eta]$ полигексаметиленоксамида (темные кружки) и полидекаметиленоксамида (светлые кружки):
1 — н-гептан, 2 — толуол, 3 — бутанол, 4 — диметилацетамид, 5 — ацетонитрил, 6 — пропанол, 7 — нитрометан, 8 — диметилформамид, 9 — этанол, 10 — этанол — вода ($d_{4,20}$ 0,817), 11 — метанол, 12 — метанол — вода ($d_{4,20}$ 0,914), 13 — формамид, 14 — вода

высокой плотностью энергией когезии (метанол — вода, формамид) процесс практически заканчивается за 5 мин.

Как видно из приводимых данных, скорость процесса зависит от двух параметров, характеризующих природу растворителя: плотности энергии когезии и диэлектрической проницаемости. При близких значениях диэлектрической проницаемости скорость процесса возрастает с повышением плотности энергии когезии растворителя. Полученные результаты подтверждают эмпирическое правило Ричардсона и Сопера [9] о том, что с повышением внутреннего давления (когезии) органической среды ускоряются те реакции, в которых продукты (в данном случае полигексаметиленоксамид и этиловый спирт) обладают более высокой когезией, нежели реагенты (в рассматриваемой реакции диэтилоксалат и гексаметилендиамин). Однако этот вывод справедлив только для растворителей с близкими значениями диэлектрической постоянной.

Известно [9], что диэлектрическая проницаемость среды оказывает влияние на электростатические силы, действующие между реагирующими частицами, и входит в ряд теоретических уравнений, связывающих скорость химических реакций и электростатическое взаимодействие диполей.

Данные таблицы указывают на то, что при близких значениях плотности энергии когезии растворителей скорость поликонденсации диэтилокса-

лата с гексаметилендиамидом возрастает с понижением диэлектрической проницаемости среды.

Таким образом, растворитель оказывает влияние на скорости рассматриваемой реакции поликонденсации через внутреннее давление и диэлектрическую проницаемость, ускоряя процесс с повышением первого и понижением второго параметров.

Аналогичные выводы можно сделать после обработки результатов работы [10], в которой исследовалась в различных растворителях реакция поликонденсации диаминов с дизоцианатами, что говорит в пользу существования корреляции между скоростью процессов поликонденсации в

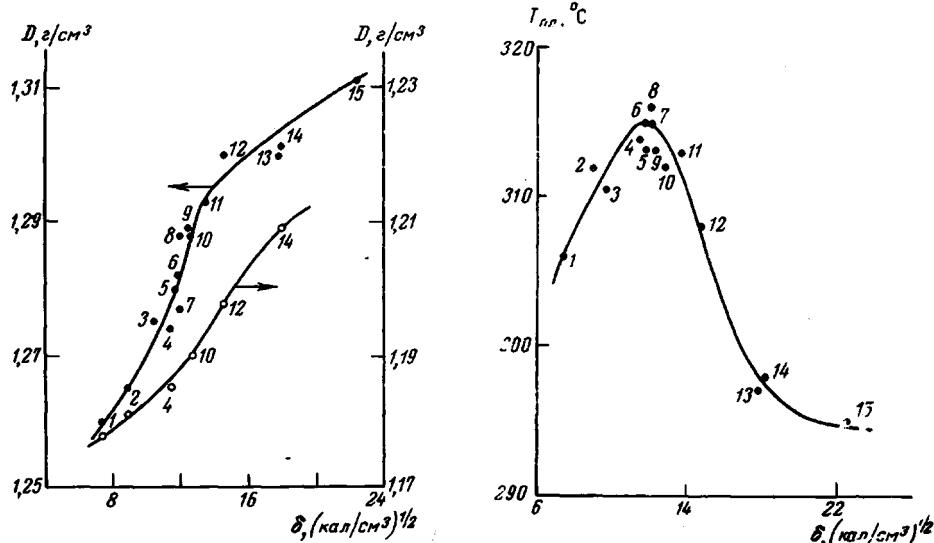


Рис. 3

Рис. 4.

Рис. 3. Влияние природы растворителя на плотность (D) полигексаметиленоксамида (•) и полидекаметиленоксамида (○):

1 — н-гептан, 2 — толуол, 3 — нитробензол; 4 — бутанол, 5 — ацетонитрил, 6 — пропанол, 7 — нитрометан, 8 — диметилформамид, 9 — бутанол — метanol (4 : 6 моль/моль), 10 — этанол, 11 — этанол — вода (d_4^{20} 0,817), 12 — метанол, 13 — метанол — вода (d_4^{20} 0,914), 14 — формамид, 15 — вода

Рис. 4. Влияние природы растворителя на температуру плавления полигексаметиленоксамида:

1 — н-гептан, 2 — толуол, 3 — ацетон, 4 — бутанол, 5 — диметилацетамид, 6 — ацетонитрил, 7 — пропанол, 8 — нитрометан, 9 — диметилформамид, 10 — этанол, 11 — диметилсульфоксид, 12 — метанол, 13 — метанол — вода (d_4^{20} 0,914), 14 — формамид, 15 — вода

растворе, плотностью энергии когезии и диэлектрической проницаемостью среды.

Во многих работах [1, 2, 10] большое внимание уделялось выяснению влияния природы растворителя при поликонденсации в растворе на молекулярный вес получаемого полимера. В случае применения растворителя, растворяющего полимер, молекулярный вес прямо зависит от растворяющей способности растворителя [11].

Аналогичный вывод был сделан в работе [1] для поликонденсации в растворе, сопровождаемой выпадением полимера (последний, правда, не значительно наблюдал в исследованных растворителях). Растворяющая способность растворителя может быть оценена сравнением параметров растворимости Гильдебрандта (δ) растворителя и полимера. Зависимость характеристической вязкости полигексаметиленоксамида ($\delta = 15-16$) и полидекаметиленоксамида ($\delta = 12-13$) от параметра растворимости растворителя представлена на рис. 2. С уменьшением параметра растворимости растворителя молекулярный вес полиоксамидов возрастает. Однако большой вклад в эту зависимость вносит надмолекулярная структура образую-

щихся полимеров, что можно заключить по результатам, приведенным на рис. 3.

По-видимому, справедливым остается вывод о том, что с повышением растворяющей способности растворителя, т. е. при параметре растворимости растворителя, близком к параметру растворимости полимера, молекулярный вес возрастает. Это подтверждают повышенные значения вязкости полигексаметиленоксамида, полученного в метаноле, и полидекаметиленоксамида, полученного в этаноле (рис. 2, экспериментальные точки 9 и 11). Несколько большие вязкости были получены также при использовании в качестве органической среды фенольно-метанольной смеси, в которой образующийся полигексаметиленоксамид явно набухал.

Снижение молекулярного веса полиоксамидов с ростом плотности энергии когезии органической среды (рис. 2) объясняется одновременным повышением упорядоченности структуры полимера (рис. 3), так как упорядочение структуры может быть причиной образования низкомолекулярного полимера [1].

Интересным результатом работы, на наш взгляд, является то, что природа органической среды при поликонденсации в растворе оказывает очень сильное влияние на надмолекулярную структуру образующихся полимеров, как это видно из рис. 3 и 4. С повышением плотности энергии когезии растворителя растет степень упорядоченности структуры полиоксамидов, причем интервал изменения плотности очень значителен и составляет, например, для полигексаметиленоксамида 1,26—1,31 г/см³. Такое изменение плотности полимера не может быть результатом снижения его молекулярного веса при повышении плотности энергии когезии растворителя (рис. 2). Это подтверждают данные приведенные на рис. 5, о влиянии концентрации мономеров на характеристическую вязкость и плотность полигексаметиленоксамида.

Скорость образования полигексаметиленоксамида [$\delta = 16 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$] из диэтилоксата [$\delta = 9 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$] и гексаметилендиамина [$\delta = 10 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$] в различных растворителях

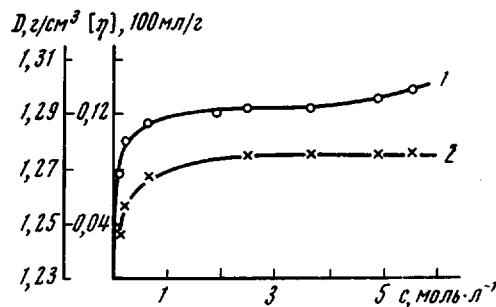


Рис. 5. Влияние концентрации мономеров в бутаноле на характеристическую вязкость (1) и плотность (2) полигексаметиленоксамида

Растворитель	Свойства растворителя		Выход полимера, г/л	
	параметр растворимости, δ	дизэлектрическая проницаемость	за первые 5 мин.	за 24 часа
н-Гептан	7,4	1,9	110	--
Толуол	8,9	2,5	154	213
Ацетон	9,7	20,5	56	--
Бутанол	11,4	17,1	89	215
Нитрометан	12,0	39,4	53	--
Этанол — вода ($d_4^{20} 0,817 \text{ г/см}^3$)	13,5	31,3 *	171	205
Диметилсульфоксид	13,6	46,4	122	--
Метанол	14,5	33,7	198	216
Метанол — вода ($d_4^{20} 0,914 \text{ г/см}^3$)	17,8	56,9 *	208	--
Формамид	18,0	109,5	212	--

* Рассчитано по правилу аддитивности.

При концентрации исходных мономеров выше 1 моль/л молекулярный вес и плотность полигексаметиленоксамида практически не зависит от концентрации. В области более низких концентраций молекулярный вес и плотность полимера растут с повышением концентрации, т. е. при большей концентрации исходных мономеров получается полимер с более упорядоченной структурой. Таким образом, низкий молекулярный вес полигексаметиленоксамида не является обязательным условием получения полимера высокой плотности.

Температура плавления образцов полигексаметиленоксамида, синтезированных в различных растворителях (рис. 4), также указывает на существенное влияние природы растворителя на надмолекулярную структуру

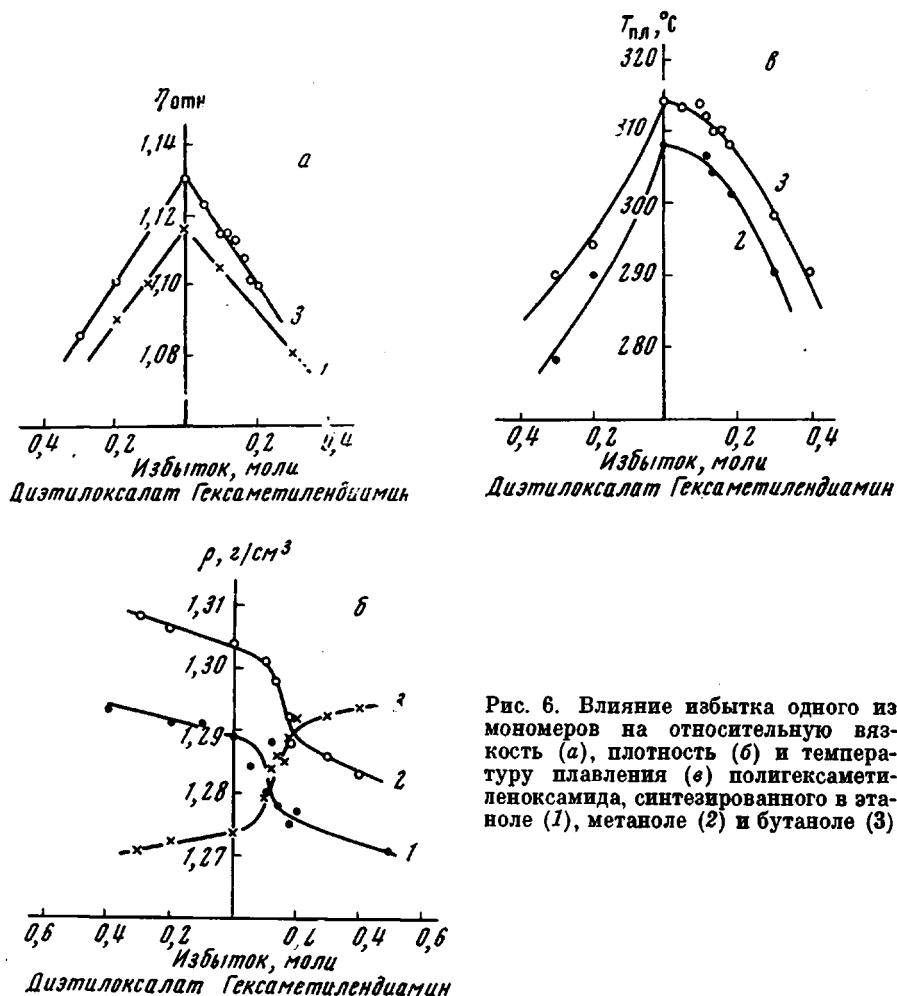


Рис. 6. Влияние избытка одного из мономеров на относительную вязкость (а), плотность (б) и температуру плавления (с) полигексаметиленоксамида, синтезированного в этаноле (1), метаноле (2) и бутаноле (3)

полимера. Кривая зависимости температуры плавления от плотности энергии когезии растворителя имеет максимум в области значения параметра растворимости 12 (кал/см³)^{1/2}. Интересно отметить, что полиоксамиид, синтезированный в растворителях с параметром растворимости около 12 (кал/см³)^{1/2}, имеет одинаковую плотность (1,285 г/см³) с высокомолекулярным полигексаметиленоксамидом, полученным твердофазной поликонденсацией низкомолекулярного полимера, который синтезирован в любом из исследованных растворителей.

Неожиданные результаты были получены при исследовании влияния избытка одного из мономеров в различных растворителях на свойства по-

лигексаметиленоксамида (рис. 6, а—в). Как и требовалось ожидать, избыток любого мономера примерно одинаково снижает относительную вязкость образующегося полигексаметиленоксамида (рис. 6, а). Совершенно иной характер носит зависимость плотности полимера от соотношения мономеров (рис. 6, б). Если плотность полигексаметиленоксамида слабо зависит от избытка диэтилоксалата и связана, по-видимому, с изменением молекулярного веса, то избыток диамина в количестве до 0,2 моля резко изменяет плотность полимера. Причем в растворителях с параметром растворимости выше 12 ($\text{кал}/\text{см}^3$) $^{1/2}$ плотность полигексаметиленоксамида снижается (по абсолютной величине более чем на 0,015 $\text{г}/\text{см}^3$), а ниже 12 ($\text{кал}/\text{см}^3$) $^{1/2}$ — плотность полимера увеличивается примерно на ту же величину.

Об изменении структуры образующегося полимера при избытке диамина свидетельствует и температура плавления образцов (рис. 6, в). Хотя снижение молекулярного веса полигексаметиленоксамида при избытке диамина или диэфира примерно одинаково, характер изменения температуры плавления образцов, полученных в избытке диамина, иной, чем в избытке диэтилоксалата. Интерпретировать эти результаты на данной стадии работы затруднительно. Возможно это связано с конформационными переходами, однако для доказательства этого нужны дополнительные исследования.

Выводы

1. Исследовано влияние природы органического растворителя на скорость процесса поликонденсации в растворе, сопровождаемой выпадением полимера, и свойства полимера. Установлено, что скорость реакции возрастает с повышением плотности энергии когезии и понижением диэлектрической проницаемости растворителя.

2. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру образующегося полимера. С повышением плотности энергии когезии растворителя растет степень упорядоченности структуры полимера.

Научно-исследовательский институт
синтетического волокна

Поступила в редакцию
4 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Н. В. Новожилова, Т. В. Кудим, В. Д. Герасимов, Д. Ф. Соколова, Г. А. Кузнецов, Высокомолек. соед., A11, 1121, 1969.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
- А. Н. Завьялов, Ю. В. Глазковский, З. А. Завьялова, Высокомолек. соед., A12, 2362, 1970.
- Словарь органических соединений, т. I, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 639.
- Краткая химическая энциклопедия, т. 1, изд-во «Советская энциклопедия», 1961, стр. 813.
- А. Вайсбергер, Э. Проксакауэр, Дж. Риддис, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
- О. F. Solomon, J. L. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 683, 1962.
- А. Н. Завьялов, А. Т. Капанчан, Б. К. Крупцов, Заводск. лаб., 34, 705, 1968.
- Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, изд-во «Мир», 1968.
- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
- П. В. Морган, Химия и технология полимеров, 1964, № 1, 86.

EFFECT OF ORGANIC SOLVENT ON POLYCONDENSATION
IN SOLUTION ACCOMPANIED BY POLYMER PRECIPITATION

A. N. Zav'yalov, T. A. Sorokina, T. B. Shabarova

S u m m a r y

On the example of reaction of diethyloxolate with hexamethylenediamine effect of the solvent nature on the rate of solution condensation and properties of the precipitated polymers has been studied. The rate increases with the specific cohesion energy and at lower dielectric constant of the solvent. Solvent also effects properties of the polymer (e. g. density and melting temperature). The polymer density depends on the solvent cohesion energy. Ordering in the polymer is increased with the parameter of solubility (of the solvent).
