

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Сорокин, Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Высокомолек. соед., 8, 476, 1966.
2. Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин, В. Н. Перченко, Высокомолек. соед., Б9, 14, 1967.
3. Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин, М. В. Позднякова, И. И. Карелова, Высокомолек. соед., Б10, 53, 1968.
4. G. Aggarwal, Polyolefines, N. Y., 1960.

УДК 541.(24+64)

О МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

*В. М. Голубев, С. К. Герасимова, С. С. Медведь,
Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим*

Эмульсионная поликонденсация — поликонденсация в объеме органической фазы гетерогенной дисперсной системы — является одним из важных методов получения ароматических полиамидов [1]. Однако влияние условий проведения эмульсионной поликонденсации на молекулярно-весовое распределение (МВР) образующихся полимеров не исследовано. В связи с этим нами изучено влияние некоторых факторов на МВР полим-фениленизофтalamида (*П-м-ФИА*) при поликонденсации в эмульсионных системах на основе тетрагидрофурана (ТГФ) и циклогексанона (ЦГ).

Результаты и их обсуждение

Данные по МВР образцов *П-м-ФИА*, полученных в различных условиях, даны на рис. 1 — 3.

Из дифференциальных кривых, приведенных на рис. 1, видно, что МВР образцов *П-м-ФИА*, полученных эмульсионной поликонденсацией,

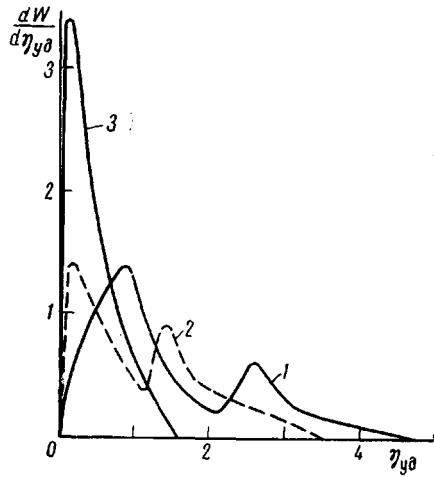


Рис. 1. Кривые МВР образцов *П-м-ФИА*, полученных:

1 — в системе ТГФ — вода — сода, $\eta_{уд} = 1,26$; 2 — в системе ЦГ — вода — сода, $\eta_{уд} = 1,02$ и 3 — в среде ЦГ с ТЭА, $\eta_{уд} = 0,38$

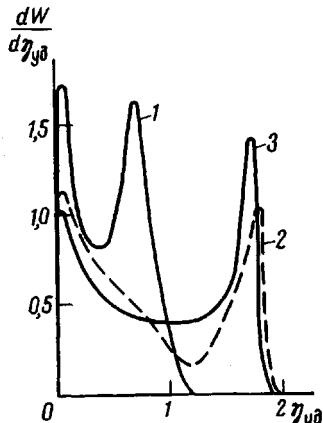


Рис. 2. Влияние продолжительности синтеза на МВР *П-м-ФИА*

Время синтеза: 1 — 1 сек., $\eta_{уд} = 0,38$; 2 — 3 сек., $\eta_{уд} = 0,85$ и 3 — 30 сек., $\eta_{уд} = 1,22$

бимодальное (с двумя максимумами). Причем, такое МВР наблюдается для различных эмульсионных систем (ТГФ — вода — сода, ЦГ — вода — сода). Это, по-видимому, обусловлено гетерогенностью эмульсионных

систем. Мультиомодальность кривых МВР при полимеризации в гетерогенных системах отмечалась ранее [2]. В то же время МВР полиамидов, полученных на границе раздела жидкость — жидкость (межфазная поликонденсация), является унимодальным [3].

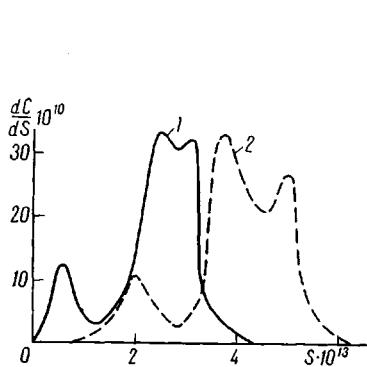


Рис. 3. Распределение седиментационных коэффициентов (S) образцов П-м-ФИА с η_{ud} , равной 1,73 (1) и 2,39 (2). Распределения не нормированы

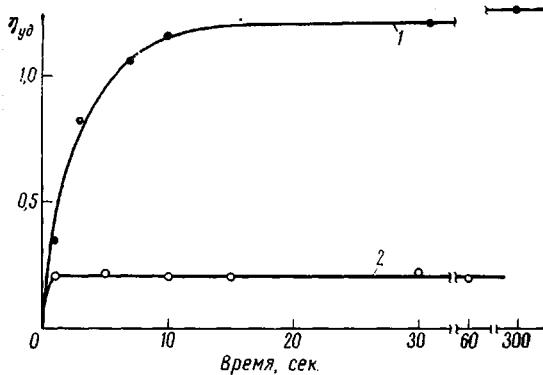


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса (η_{ud}) П-м-ФИА от продолжительности синтеза при поликонденсации в системе ТГФ — вода — сода (1) и в среде ЦГ с ТЭА (2)

Интересны данные по МВР полимера, полученного при разной продолжительности синтеза.

Как видно из рис. 2, с увеличением продолжительности синтеза низкомолекулярный максимум кривой МВР практически не меняет своего положения на оси абсцисс. Это говорит о том, что часть полимера, образовавшаяся в первые моменты времени, неспособна к дальнейшему росту, т. е. является химически дезактивированной. Наиболее вероятной причиной этого является омыление — COCl-групп мономера и олигомеров. Об этом же свидетельствует наличие большого количества карбоксильных групп в полимере ($4,1 \cdot 10^{-5} — 6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г) при почти полном отсутствии концевых аминогрупп.

По данным МВР можно составить некоторое представление о механизме эмульсионной поликонденсации. Можно предположить, что наличие низкомолекулярного максимума обусловлено протеканием поликонденсации в водной фазе, а также вблизи границы раздела фаз, одна из которых представляет собой водный раствор *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА), а другая — раствор дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХАИК) в ТГФ или ЦГ. Известно [1], что при проведении опытов в смеси ТГФ — вода — сода (граница раздела отсутствует), а также при состоянии покоя или при слабом перемешивании в той же системе, когда образование полимера происходит преимущественно вблизи границы раздела, образуется полиамид с низким молекулярным весом. Следует подчеркнуть, что эти реакции являются преобладающими в первоначальной стадии процесса, т. е. в момент слияния растворов. По мере перехода *m*-ФДА в органическую фазу реакционная зона смещается в глубь капелек эмульсии. Можно предполагать, что при этом отношение скоростей роста и обрыва увеличивается вследствие уменьшения доли побочной реакции (гидролиза). Это происходит в результате разделения по фазам отдельных стадий процесса: основная реакция полиамидирования протекает в органической фазе, тогда какнейтрализация выделяющегося HCl — в водной. Поэтому поликонденсация внутри капель эмульсии приводит к появлению второго (высокомолекулярного) максимума на дифференциальной кривой МВР. Любопытной особенностью этой стадии является то, что после выпадения

полимера (через 1—2 секунды после смешения компонентов) увеличение молекулярного веса не прекращается (рис. 4). Выпадение полимера означает образование новой третьей фазы, в связи с чем, согласно [2], следует ожидать появления третьего максимума на кривой МВР. Возможно, что при фракционировании образцов П-*m*-ФИА этот максимум не разрешается. Поэтому для проверки сделанного предположения ряд образцов был исследован с помощью ультрацентрифуги. На рис. 3 приведены дифференциальные распределения седиментационных коэффициентов q_w (S) для двух образцов П-*m*-ФИА, которые действительно показывают наличие третьего максимума в области больших молекулярных весов.

Увеличение молекулярного веса выпавшего полимера принципиально отличает эмульсионную поликонденсацию от поликонденсаций в том же органическом растворителе, но в отсутствие водной фазы. Как видно из рис. 4, молекулярный вес П-*m*-ФИА, полученного в ЦГ, не увеличивается после выпадения полимера. Об этом же свидетельствует и характер МВР этого образца, приведенный на рис. 1. Отсюда следует, что именно наличие водной фазы и определенного количества воды в органической фазе и связанное с этим улучшение растворяющей способности последней [4] способствует продолжению реакции после выпадения полимера.

Экспериментальная часть

Поликонденсацию в системе ТГФ — вода — сода проводили как описано в [1], в системе ЦГ — вода — сода и в присутствии триэтиламина (ТЭА) как описано в [5]. Для изучения зависимости молекулярного веса от продолжительности синтеза реакцию прекращали добавлением диэтиламина (марки «ч», применялся без дополнительной очистки). Фракционирование П-*m*-ФИА проводили методом дробного осаждения диоксаном из растворов в N,N-диметилформамиде (ДМФА) с добавкой LiCl. Высажденный полимер отделяли на центрифуге с последующей многократной промывкой в кипящей воде. Количество полученных фракций составляло обычно 15—20. Для каждой из них определяли удельную вязкость (η_{ud}) в ДМФА с 5% $YiCl$, концентрация полимера 0,5 г/100 мл. Для измерения вязкости использовали вискозиметр Остwald'a с диаметром капилляра 0,3 мм. МВР образцов П-*m*-ФИА, полученных параллельно, воспроизводится достаточно хорошо. Анализ распределения седиментационных коэффициентов проводили на ультрацентрифуге «ФИВЕ» с воздушным приводом в бисекториальной кювете с толщиной слоя раствора 13 мм при 51 000 об/мин. Концентрация исходных растворов составляла 0,05 г/100 мл. Седиментация проходила при температуре около 25°.

Определение концевых групп в образцах П-*m*-ФИА проводили как описано в [6].

m-ФДА марки ч.д.а., применяли без дополнительной очистки; ДХАИК — температура плавления 43,5—43,7°. Влажность ТГФ, ЦГ и ТЭА 0,03—0,05%.

Выводы

1. Проведено изучение МВР образцов П-*m*-ФИА, полученных поликонденсацией в эмульсиях и в присутствии ТЭА. Показано, что в первом случае П-*m*-ФИА имеет полимодальное МВР, тогда как во втором —уни-модальное.

2. Предложено объяснение характера МВР полимера, полученного при эмульсионной поликонденсации.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
- С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
- P. W. Morgan, Condensation Polymers By Interfacial and Solution Methods, N. Y. Interscience Publ., 1965.
- В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова, Г. А. Кузнецов, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., А10, 1978, 1968.
- Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., Б10, 514, 1968.
- А. П. Кречков, Л. Н. Швецова, Е. А. Емелин, Пласт. массы, 1968, № 10, 52.