

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 6

УДК 541.64:542.954:532

ОСЛОЖНЕНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОВ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

В. З. Никонов, Г. А. Кудрявцева

В работе [1] на примере синтеза полиалкиленизофталамидов была изучена диффузационная кинетика синтеза полиамидов в статическом процессе.

В настоящей работе приводятся результаты дальнейшего исследования диффузационной кинетики синтеза политетраметиленизофталамида (ПТМИА) и полидекаметиленизофталамида (ПДМИА) в системе хлороформ — вода и осложняющих ее явлений с целью выяснения детального механизма статического процесса синтеза полиамидов, определения места протекания реакции и оценки влияния реакции образования хлоргидратов на характеристики процесса.

Методика исследования

Синтез полиамидных пленок проводили в стакане с впаянной в боковую стенку воронкой при 25° с использованием предварительно оттермостатированных растворов. Раствор дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК) в хлороформе помещали в стакан, затем через воронку, впаянный кончик которой находился у уровня раствора ХАИК, приливали раствор диамина, содержащий эквивалентное количество щелочки (щелочной раствор пурпуресцина получали непосредственно перед синтезом из его дихлоргидрата, и поэтому он всегда содержал NaCl). При осторожном выполнении этой операции удается получить совершенно однородную пленку.

Для проведения анализа — определения состава фаз в реакционной зоне и содержания хлоргидратов — необходимо отделить водную fazу от пленки. При толщине пленки 0,002—0,03 см простое механическое отделение приводит к захвату неопределенных количеств водной fazы. Отделение водной fazы проводили прилиянием хлорбензола в реактор через ту же воронку. Так как удельный вес хлорбензола ($1,1 \text{ г}/\text{см}^3$) меньше удельного веса хлороформа ($1,5 \text{ г}/\text{см}^3$), но большие удельного веса воды — происходит отслаивание водной fazы от пленки, и рост пленки прекращается. Водный слой, находящийся над хлорбензолом, удаляли. Полимерную пленку извлекали, заливали пиридином, определяли в ней содержание воды титрованием реагентом Фишера и рассчитывали общее содержание воды в пленке.

Для оценки полноты отслаивания водной fazы сухую пленку размером 1 см^2 выдерживали в хлороформе, затем опускали через водный слой в хлорбензол. Пленку извлекали через освобожденную от воды поверхность хлорбензола и определяли содержание воды. Полученное значение поверхностной влаги пересчитывали на всю площадь пленки (равную площади реактора), и это количество вычитали из всей влаги, анализируемой в пленке. Учет поверхностной влаги уменьшает определяемое количество воды для пленки ПДМИА на 12% от максимального значения, а для пленки ПТМИА — на 24%.

Для определения содержания хлоргидратов проводили повторный опыт в тех же условиях (см. выше). После отслаивания водной fazы пленку извлекали, трижды промывали небольшими количествами гептана (по $\sim 2 \text{ мл}$) для удаления остатков непреагировавшего ХАИК и кипятили в воде. Воду вместе с полимером потенциометрически оттитровывали 0,01 н. AgNO_3 (электроды — серебряный, каломельный, мостик — насыщенный раствор KNO_3). При таком методе анализа хлоргидратов их содержание будет несколько завышено за счет концевых хлорангидридных групп, гидролизуемых в условиях анализа и Cl^- -иона водной fazы, содержащейся в пленке (см. ниже).

Растворимость воды и дихлоргидратов диаминов в применяемых растворителях — хлороформ, гептан, хлорбензол — составляет сотые доли весового процента, поэтому

уносом анализируемых веществ при отслаивании водной фазы хлорбензолом, при промывках гептаном и при извлечении пленки можно пренебречь.

Ввиду разброса данных по содержанию воды в пленках в идентичных условиях проводилось от 4 до 10 дублирующих опытов. Рассчитывали среднеквадратичную ошибку. Отброс резко отличающихся результатов проводили по величине квантиля [2] при уровне вероятности 0,05.

В работе использовали: дихлорангидрид, полученный из изофталевой кислоты и хлористого тионила, перекристаллизованный и дополнительно очищенный вакуум-перегонкой, температура замерзания 43,6°; хлорбензол и гептан марки «ч». Характеристики других веществ приведены в работе [1].

Результаты и их обсуждение

Место протекания реакции. Было исследовано влияние продолжительности синтеза на состав жидкости, заключенной внутри пленок ПТМИА и ПДМИА. В таблице приведены полученные данные по содержанию воды в пленках.

Из приведенных данных была рассчитана толщина водного слоя делением найденного объема воды (за вычетом поверхностной влаги) на площадь реактора *.

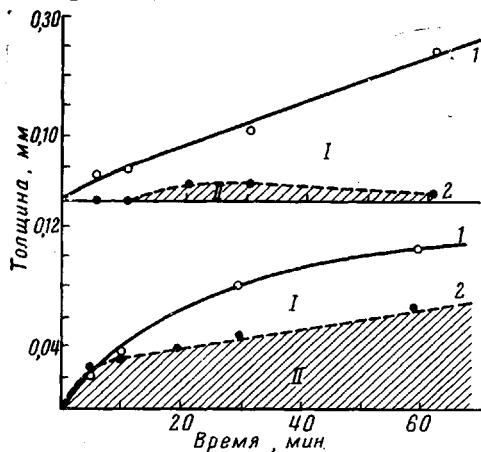


Рис. 1

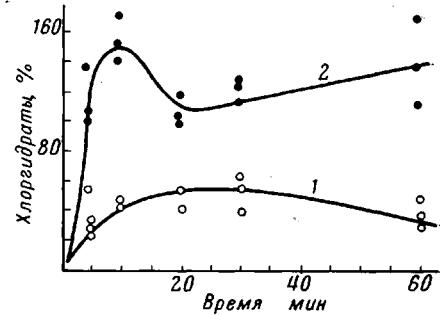


Рис. 2

Рис. 1. Состав фаз в растущих пленках ПТМИА (рисунок вверху) и ПДМИА: 1 — общая толщина пленки, 2 — толщина водного слоя; I — хлороформ, II — вода

Рис. 2. Зависимость относительного содержания хлоргидратов в пленках ПДМИА (1) и ПТМИА (2) от времени синтеза

На рис. 1 представлено изменение состава фаз в зависимости от продолжительности синтеза. Видно, что, несмотря на подобие полимеров и идентичность условий опытов, процессы синтеза ПТМИА и ПДМИА существенно отличаются. При синтезе ПТМИА с первого до последнего измеренного момента времени в пленке содержится в основном хлороформ (рис. 1), и, следовательно, реакция протекает в хлороформе. При синтезе ПДМИА по ходу процесса наблюдается изменение места протекания реакции — сначала она протекает на границе раздела фаз (в пленке содержится только водная фаза), затем — в хлороформе. Таким образом, даже при синтезе однотипных полимеров и, более того, при синтезе одного и того же полимера место нахождения реакционной зоны может меняться.

Необходимо отметить, что если для случая протекания реакции на границе раздела фаз мы можем однозначно указать геометрическое расположение реакционной зоны, то при протекании реакции в хлороформе расположение перемещающейся реакционной зоны может быть охарактеризо-

* При расчете толщины водного слоя содержание полимера ввиду его малости не учитывали.

вано менее точно. В направлении потоков границами реакционной зоны будут с одной стороны координата с нулевой или близкой к нулю концентрацией ХАИК и с другой — координата с нулевой концентрацией диамина. А так как в реакционной зоне содержатся некоторые количества полимерных молекул, то реакционная зона должна располагаться где-то около границы полимерной пленки со стороны хлороформа.

Содержание хлоргидратов диаминов. Было исследовано влияние продолжительности синтеза на содержание хлоргидратов в пленках ПТМИА и ПДМИА в условиях, идентичных вышеизложенным экспериментам по определению места протекания реакции (таблица).

Содержание воды в пленках ПДМИА и ПТМИА в зависимости от продолжительности синтеза*

| Время опыта, мин. | Количество опытов в серии | Относительное содержание воды, г/г полимера | Полное содержание воды, г | Время опыта, мин. | Количество опытов в серии | Относительное содержание воды, г/г полимера | Полное содержание воды, г |
|-------------------|---------------------------|---|---------------------------|-------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| П Д М И А | | | | | | | |
| 5 | 7 | 9,8±2,1 | 0,111 | 5 | 4 | 5,7±0,4 | 0,022 |
| 10 | 10 | 11,7±4,6 | 0,133 | 10 | 4 | 9,7±3,5 | 0,027 |
| 20 | 12 | 14,4±5,7 | 0,161 | 20 | 3 | 23,1±2,0 | 0,108 |
| 30 | 10 | 10,4±1,6 | 0,194 | 30 | 5 | 21,0±3,6 | 0,112 |
| 60 | 9 | 10,4±3,1 | 0,267 | 60 | 8 | 12,6±2,7 | 0,082 |
| П Т М И А | | | | | | | |

* Концентрации: путресцина — 0,182, декаметилендиамина — 0,016, ХАИК — 0,136 моль/л. Объемы водной фазы и хлороформа по 65 мл.

На рис. 2 в зависимости от продолжительности синтеза отложено относительное содержание хлоргидратов диаминов, в расчете на дихлоргидрат, по отношению к вступившему в реакцию полиамидирования количеству диамина, рассчитанного из веса полимера. Наблюдаемое высокое содержание хлоргидратов диаминов, как видно из рис. 2, свидетельствует о том, что их вывод из зоны реакции в статических условиях менее эффективен, чем это предполагалось ранее [3].

Большее содержание хлоргидратов при синтезе ПТМИА можно, вероятно, объяснить более значительным удалением зоны реакции от водной фазы, где возможна нейтрализация хлоргидратов, и растворимостью олигомерных продуктов [1].

Коэффициенты диффузии диаминов. Рассматривая в совокупности экспериментальные данные настоящей работы и сообщения [1], мы пришли к выводу о необходимости учета расхода диамина на образование хлоргидратов диаминов. Ранее [1] в соответствии с прежними воззрениями на процесс поликонденсации мы допускали, что процесс вывода хлоргидратов диаминов достаточно быстр, и в водной фазе происходит полная регенерация хлоргидратов диаминов в диамин-основание.

Учет расхода диамина на образование хлоргидратов приводит к следующему, аналогичному [1], уравнению:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - (1 + i)y} = 2 \cdot D^* \cdot S' \cdot K_p \cdot \tau / \delta_t, \quad (1)$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии диамина; K_p — его коэффициент распределения в присутствии полимерной пленки; S' — удельная межфазная поверхность; δ_t — толщина пленки в момент времени t ; i — относительное содержание хлоргидратов диаминов в мольных долях; y — изменение концентрации диамина в водной фазе за счет реакции полиамидирования, как будто бы она протекала в водной фазе; c_0 — исходная концентрация диамина в водной фазе.

Удвоение правой части уравнения (1) вызвано заменой переменной величины δ_t ее средним за время интегрирования значением, равным $\delta_t/2$, так как зависимость $\delta_t = f(t)$ может быть удовлетворительно аппроксимирована прямой.

Рассчитанные по уравнению (1) эффективные коэффициенты диффузии диаминов с учетом их расхода на образование хлоргидратов постоянны во времени и равны для путресцина $1,0 \cdot 10^{-6}$, для декаметилендиамина — $2,8 \cdot 10^{-8}$ см/сек.

Условие, определяющее место протекания реакции. Изменение места протекания реакции по ходу процесса, наблюдаемое при синтезе ПДМИА, вероятно, не может быть объяснено «всплытием» полимерной пленки, взаимным растворением фаз или «проникновением» водной фазы в пленку за счет лучшего смачивания. Мы предполагаем, что изменение места протекания реакции связано с превышением скорости переноса диамина над скоростью гетерогенной химической реакции. При таком подходе точка изменения места протекания реакции должно соответствовать равенство [4]

$$K_m \cdot K_p \cdot c = k^s \cdot \Gamma \cdot c'_{ХАИК}, \quad (2)$$

где $K_m = D^*/\delta$ — коэффициент массопереноса диамина через пленку; K_p — его коэффициент распределения; c — концентрация диамина в водной фазе; k^s — константа скорости гетерогенной химической реакции; Γ — удельная адсорбция диамина на границе раздела фаз [5] и $c'_{ХАИК}$ — концентрация ХАИК в зоне реакции.

Подставляя в соотношение (2) известные значения ($c'_{ХАИК}$ принимаем равной $1/2$ концентрации дихлорангидрида в объеме органической фазы), получаем для $k^s \approx 2 \cdot 10^4$ см²/моль·сек. Полученное значение константы скорости реакции хорошо соответствует ожидаемому значению, исходя из литературных данных для подобных соединений [6].

При экспериментальном обеспечении условия $K_m \cdot K_p \cdot c < k^s \cdot \Gamma \cdot c'_{ХАИК}$ (в этом случае реакция протекает на границе раздела фаз) за счет уменьшения концентрации декаметилендиамина или за счет увеличения концентрации ХАИК мы наблюдали постоянство эффективных коэффициентов диффузии декаметилендиамина и обнаружили линейную связь удельной адсорбции, изменяемую за счет концентрации декаметилендиамина, с количеством полимера в объеме пленки, т. е. с концентрацией прореагировавших мономеров.

Механизм образования высокомолекулярных полиамидов. Как уже отмечалось выше, при синтезах ПТМИА и ПДМИА наблюдается высокое содержание хлоргидратов диаминов. Так как дихлоргидраты диаминов не реакционноспособны по отношению к хлорангидридам, то образование высокомолекулярных полиамидов при высоком содержании хлоргидратов кажется удивительным. Мы предполагаем, что отсутствие резкого влияния содержания хлоргидратов на молекулярный вес полиамидов вызвано протеканием реакции обмена между хлоргидратами и свободными диаминами (возможность протекания которой доказана специальными опытами) или пространственным разграничением реакции полиамидирирования от реакции образования хлоргидратов. В настоящее время оба объяснения нуждаются в доказательствах.

С другой стороны, обнаруженная нами неизменяемость молекулярного веса полиамидов при 3—4-кратном изменении диффузионного потока диамина свидетельствует о том, что молекулярный вес не определяется соотношением диффузионных потоков мономеров.

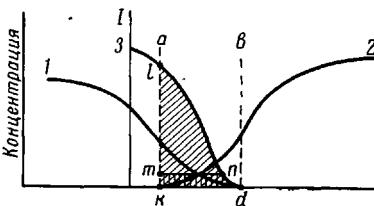
Мы предполагаем, что саморегулирование молекулярного веса в диффузионном процессе синтеза полимеров осуществляется в основном за счет быстрой скорости химической реакции в узкой реакционной зоне.

При бесконечно быстрой реакции, протекающей на границе раздела фаз, концентрации обоих реагентов на границе раздела фаз равны нулю

вне зависимости от скоростей диффузии мономеров. При этом по отношению к прореагировавшим мономерам в зоне реакции достигается 100%-ная степень превращения и отсутствует избыток любого из мономеров. В этом случае, в соответствии со стехиометрией реакции и исходя из основных закономерностей необратимой поликонденсации, достигается бесконечно большой молекулярный вес.

В реальных системах скорость химической реакции не может быть бесконечно большой, поэтому концентрации мономеров в зоне реакции не равны нулю, и наблюдается распределение концентраций, изображенное на рис. 3.

Рис. 3. Распределение концентраций диамина (1), дихлорангида (2) и полимера (прореагировавших мономеров) (3) в направлении потоков; a и b — границы реакционной зоны, I — граница раздела фаз



Степень превращения мономеров в зоне реакции может быть приближенно оценена из отношения площади mnl к площади kd . Такая оценка показывает, что увеличение реакционной способности мономеров и повышение их концентрации на границах реакционной зоны вне зависимости от соотношения диффузионных потоков приводят к увеличению степени превращения, т. е. к увеличению молекулярного веса образующегося в зоне реакции полимера.

Однако увеличению концентраций на границах реакционной зоны не соответствует увеличение объемных концентраций в фазах, так как образующаяся в этом случае более плотная полимерная пленка замедлит диффузию и, как следствие, приведет к уменьшению концентраций на границах зоны.

Таким образом, в реальных системах при диффузионном механизме процесса существуют оптимальные условия для синтеза высокомолекулярных полимеров не только с точки зрения уменьшения доли реакций обрыва.

Авторы благодарят Л. Б. Соколова за ценную дискуссию.

Выводы

- Показано, что реакция поликонденсации может протекать на границе раздела фаз или в органической фазе в зависимости от соотношения скоростей переноса диамина и гетерогенной химической реакции.

- Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии диаминов в статическом процессе синтеза полиалкиленизофталамидов с учетом расхода диаминов на реакцию образования хлоргидратов.

- Показано, что высокое содержание хлоргидратов диаминов в зоне реакции не препятствует образованию высокомолекулярных полиамидов.

- Предложен механизм образования высокомолекулярных полимеров при диффузионном режиме процесса.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
12 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. З. Никонов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **Б10**, 323, 1968.
- Н. Я. Бровман, В. Х. Римен, Заводск. лаб., **30**, 860, 1964.
- P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., **40**, 299, 1959; С. Е. Бреслер, Е. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965, стр. 502.
- Л. Я. Кремнев, А. А. Абрамзон, Ю. Л. Кияновская, Докл. АН СССР, **150**, 836, 1963.

**COMPLICATED DIFFUSION KINETICS OF THE SYNTHESIS
OF POLYAMIDES IN THE LIQUID-LIQUID SYSTEMS**

V. Z. Nikonov, G. A. Kudryavtseva

S u m m a r y

During synthesis of poly(alkylene isophthalamide) a reaction was observed to occur at the interface or in the organic phase, depending on the ratio between the diffusion rates and the heterogeneous chemical reaction rate. An equation has been deduced describing the diffusion of diamine through a polymeric film during stationary synthesis process. The apparent diffusion coefficients of diamines have been calculated with account taken of their consumption in formation of hydrochlorides. It is shown that a high content of diamine hydrochlorides in the reaction zone does not hinder formation of high-molecular polyamides. The mechanism of formation of high-molecular polymers under the diffusion conditions has been explained with the use of the basic regularities of polycondensation in the reaction zone.
