

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТОДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕВЫХ ГРУПП ПОЛИМЕРА**

Л. Б. Соколов, Т. И. Загуменнова, Л. Я. Серова

При необратимых процессах поликонденсации величина молекулярного веса об разующегося полимера определяется конкуренцией реакций роста и обрыва цепей [1, 2], причем реакций, приводящих к обрыву цепей растущих макромолекул, может быть несколько. При изменении условий синтеза полимера удельная доля различных реакций обрыва может меняться так, что в различных условиях превалирующим обрывом могут быть различные реакции и процессы. Знание природы превалирующего обрыва в тех или иных условиях важно для направленных поисков путей подавления реакций обрыва и, следовательно, повышения молекулярного веса полимера.

Средняя величина молекулярного веса полимеров, оцениваемая обычно вискозиметрически, не дает практически никаких сведений о характере реакций обрыва. Такие сведения может дать определение природы и количества концевых групп в полимере.

В настоящей работе проведено определение количества концевых групп (карбокси- и аминогрупп) в ароматическом полиамиде — поли-*m*-фениленизофтальамиде (П-*m*-ФИА) при синтезе его в различных системах.

Результаты и их обсуждение

Синтез П-*m*-ФИА проводили в двух типах систем: 1) в растворе в диметилацетамиде (DMAA) и в эмульсии тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — сода (в этих системах П-*m*-ФИА получается с большим молекулярным весом); 2) в системах толуол — вода и четыреххлористый углерод — вода (т. е. в системах двух несмешивающихся жидкостей, в которых, как было отмечено [1, 3], высокомолекулярные полностью ароматические полиамиды получить не удается). В качестве варьируемого при синтезе параметра необходимо было выбрать фактор, который значительно изменял бы количество концевых карбоксильных и аминогрупп и соотношение между ними: таким параметром мы выбрали соотношение между мономерами (диамином и дихлорангидридом) в исходной смеси.

В работах [1, 3] было показано, что основными реакциями обрыва полимерных цепей при синтезе полиамидов из диаминов и дихлорангидридов являются обрыв за счет химической дезактивации (чаще всего омыления) концевых хлорангидридных групп; обрыв за счет образования соли концевой аминогруппы и HCl; обрыв из-за избытка одного из мономеров и др. Поэтому для выявления природы превалирующего обрыва при полимерировании наибольшее значение придавали определению относительного количества концевых карбоксильных и аминогрупп в полимере.

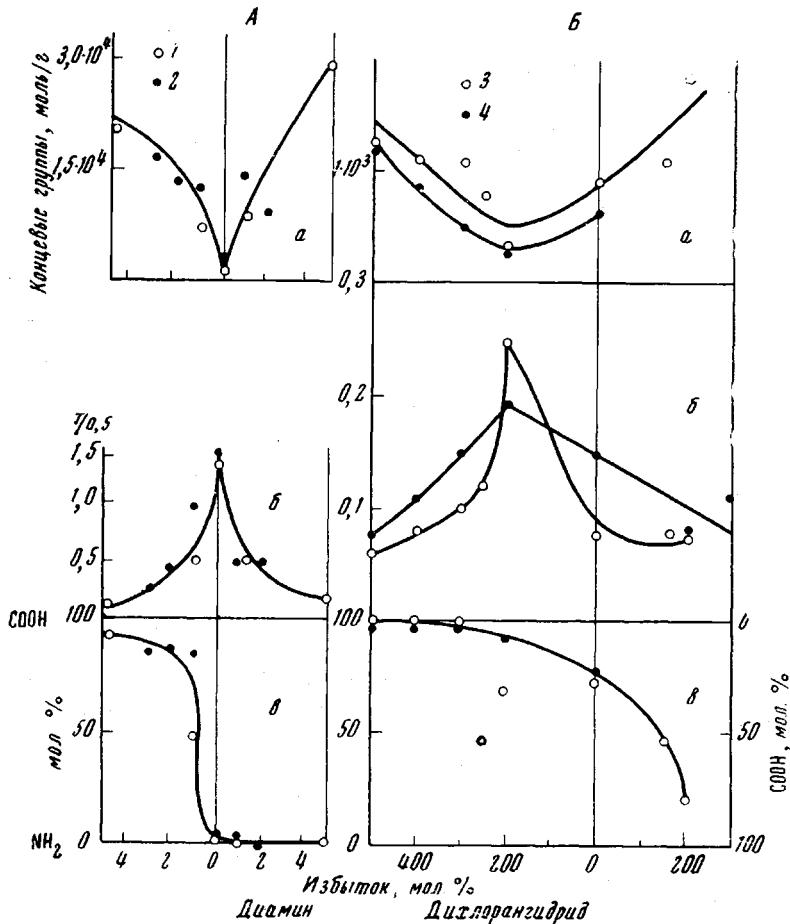
Результаты количественного определения концевых карбоксильных и аминогрупп в П-*m*-ФИА в процессе синтеза его в различных системах при изменении исходного соотношения мономеров совместно с данными по удельным вязкостям полимеров приведены на рисунке. Концевые группы определяли путем потенциометрического титрования раствора полимера в диметилформамиде (ДМФА), содержащем 5% LiCl.

Во всех случаях (рисунок) минимальному общему количеству концевых групп соответствует максимальная удельная вязкость полимера, что свидетельствует о правильности полученных результатов.

При синтезе П-*m*-ФИА в эмульсии ТГФ — вода — сода и в растворе DMAA (рисунок, А) для обеих систем характерно совпадение результатов как по концевым группам, так и по величинам удельных вязкостей. Это еще раз подтверждает высказанную в [1] мысль об общности закономер-

ностей этих способов поликонденсации: поликонденсация в каплях эмульсии протекает так же, как и в растворе, в кинетической области.

Анализируя рисунок A, нужно отметить, что около области максимального молекулярного веса происходит резкое изменение природы концевых групп: если при 2%-ном избытке диамина в исходной смеси ~85% концевых групп являются аминогруппами, то при 1%-ном избытке дихлорангидрида уже все (100%) концевые группы являются карбоксильными.



Зависимость общего количества концевых групп (а), удельной вязкости 0,5%-ного раствора полимера в H_2SO_4 (б) и относительного количества концевых NH_2 - и $COOH$ -групп (в) П-м-ФИА, полученного в растворе в DMAA (1), в эмульсии ТГФ — вода — сода (2) (А) и в системах толуол — вода (3) и CCl_4 — вода (4) (Б) от исходного соотношения мономеров

Следует отметить также, что максимуму молекулярного веса соответствует содержание в полимере только карбоксильных концевых групп, в то время как при «идеальном» процессе поликонденсации максимуму молекулярного веса должно соответствовать равное количество тех и других концевых групп. Из рисунка, А(в) виден также несимметричный характер изменения соотношения концевых групп в полимере при изменении исходного соотношения мономеров: так, если при 5%-ном избытке дихлорангидрида в исходной смеси все концевые группы карбоксильные, то при 5%-ном избытке диамина лишь ~90% концевых групп являются аминогруппами.

Это свидетельствует о превалирующей роли в реакциях обрыва реакций дезактивации хлорангидридных групп при поликонденсации в эмульсии и в растворе: в эмульсии — это омыление этих групп, в растворе — реакция

с растворителем (ДМАА). Лишь при относительно большом избытке (5%) диамина в исходной смеси обрыв цепи макромолекулы происходит на избытке диамина, т. е. из-за «однотипности» концевых групп полимера, но и в этом случае доля обрыва за счет дезактивации концевых хлорангидридов достаточно велика (рисунок, А(в)).

Совершенно иные закономерности в изменении состава концевых групп полимера при изменении исходного соотношения мономеров наблюдаются при синтезе П-м-ФИА в системах двух несмешивающихся жидкостей (толуол — вода, CCl_4 — вода). Изменение состава концевых групп в области, близкой к области максимального молекулярного веса, происходит не резко, а плавно. Кроме того, если полимер максимального молекулярного веса, полученный в эмульсии и в растворе (рисунок, А), содержал только карбоксильные концевые группы, то полимер, полученный в межфазных системах (рисунок, Б), в точке максимального молекулярного веса содержит практически только концевые аминогруппы (до 90%).

Это позволяет сделать вывод о том, что, по крайней мере, в точке максимального молекулярного веса прекращение роста цепи макромолекулы ароматического полиамида в межфазных системах происходит не из-за гидролиза. Эта мысль на основании иных данных высказана в [4].

Вновь обращает на себя внимание тот факт, что в межфазных системах изменение молекулярного веса полимера происходит лишь при значительном (на десятки мол. %) изменении соотношения мономеров в исходной смеси. Следует отметить также несимметричный характер кривой изменения состава концевых групп (рисунок, Б(в)) при изменении состава исходной смеси, что подтверждает мнение [1] об односторонней диффузии (только диамина) мономеров при межфазной поликонденсации. Заметим, кстати, что закономерности, изображенные на рисунке, Б (по изменению концевых групп и удельной вязкости полимеров), для систем толуол — вода и CCl_4 — вода практически совпадают, что свидетельствует об одинаковом характере поликонденсации в этих системах.

Таким образом, определение общего количества и особенно изменения состава концевых групп при изменении условий синтеза дает существенные дополнительные данные для понимания особенностей протекания процессов поликонденсации в различных системах и условиях.

Экспериментальная часть

Мономеры и растворители применяли следующей квалификации: дихлорангидрид изофтальевой кислоты, т. пл. 43,4°; *m*-фенилендиамин, ч.д.а.; ТГФ с влажностью не более 0,03%; ДМАА — импортный, с влажностью не более 0,02%; толуол, ч.д.а.; четыреххлористый углерод — ч.д.а., безводный.

Синтез полимера (П-м-ФИА) проводили в эмульсии ТГФ — вода — сода по методике [5]; в растворе ДМАА по методике [6]; в системе толуол — вода и CCl_4 — вода по методике [3].

Определение концевых групп в П-м-ФИА проводили путем автоматического потенциометрического титрования на установке [7]. Процедура определения описана в [8]. Нами были внесены некоторые изменения в описанный в [8] порядок определения концевых групп.

Карбоксильные группы. Навеску полимера (2—3 г) при интенсивном перемешивании добавляли к 50 мл растворителя (ДМФА или ДМФА + 5% LiCl). Затем добавляли несколько капель концентрированной HCl до изменения потенциала в кислую область. Далее титровали 0,1 н. раствором этилата калия с применением стеклянного и каломельного электродов. Параллельно проводили холостой опыт для учета кислотности растворителя. Содержание карбоксильных групп Q_{COOH} (моль/г) рассчитывали по формуле

$$Q_{\text{COOH}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{1000 \cdot q},$$

где V_2 и V_1 — расход титранта (мл) до второго и первого скачков соответственно (за вычетом холостого опыта); N — нормальность титранта (этилата калия); q — навеска полимера, г.

Аминогруппы. Навеску полимера растворяли в смеси диметилформамид — толуол (соотношение 3 : 2 по объему). Далее титровали как описано в [8]. Для учета

наличия свободной изофталевой кислоты кроме рабочего и холостого опыта проводили контрольный опыт, отличающийся от рабочего отсутствием салицилового альдегида. Содержание аминогрупп Q_{NH_2} (моль/г) рассчитывали по формуле

$$Q_{\text{NH}_2} = \frac{[V_1 - (V_2 - V_3)] \cdot N \cdot a}{1000 \cdot b \cdot q},$$

где V_1 , V_2 — расход титранта (мл) на холостой и рабочий опыт; V_3 — расход титранта (мл) на контрольный опыт; N — нормальность титранта (этилата калия); a — объем раствора (мл) в холостом опыте; b — объем раствора, избираемый на титрование (мл); q — навеска полимера, г.

Авторы благодарят Е. А. Емелина за помощь при освоении методики и проведении определений концевых групп.

Выводы

Определено общее количество концевых амино- и карбоксильных групп и их соотношение в поли-*m*-фениленизофталамиде, синтезированном в различных системах.

На основании полученных данных высказаны соображения относительно природы превалирующего обрыва при проведении поликонденсации в растворе, в эмульсии, в системах двух несмешивающихся жидкостей.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
15 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. Л. Б. Соколов, Ю. И. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 698, 1960.
4. Л. Б. Соколов, Диссертация, 1969.
5. Л. Б. Соколов Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
7. А. П. Кречков, Г. П. Свистунова, В. Д. Матвеев. Ж. аналит. химии, 12, 1481, 1966.
8. А. П. Кречков, Л. Н. Швецова, Е. А. Емелин, Пласт. массы, 1968, № 10, 52.

УДК 541.(64+183.24) : 547.458.81

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА ИОНОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ГИДРОКСАМОВЫЕ ГРУППИРОВКИ

В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, З. А. Луговая

Среди различных полимерных веществ, обладающих комплексообразующей способностью, определенный интерес представляют полимеры, содержащие гидроксамовые группировки. Такого рода вещества имеют большое сродство к ионам тяжелых металлов, в особенности к ионам трехвалентного железа [1].

Ранее [2] были получены производные целлюлозы, содержащие комплексующие гидроксамовые группировки, некоторые свойства которых приведены в [3].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия целлюлозоакрилгидроксамовой кислоты (ЦГ) с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Fe^{3+} с целью получения данных об относительном сродстве этих ионов