

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 1

УДК 541.64:542.954

## ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ПОДПИТКОЙ

Соколов Л. Б., Федотов Ю. А., Зотова Н. И.

Изучена поликонденсация *m*-фенилендиамина с дихлорангидридами изо- и терефталевых кислот при медленном дозировании одного из мономеров (подпитка) в условиях протекания побочных реакций реагентов. Отмечены особенности закономерностей процесса. С учетом влияния побочных факторов методом подпитки определена константа скорости полиамидирования.

В работе [1] отмечено, что важная особенность необратимой поликонденсации — возможность получения высокомолекулярных полимеров при неэквимольном соотношении исходных мономеров при медленном дозировании одного из них — наиболее полно реализуется в случае инертности реакционной среды к реагентам. В реальных системах, где протекание побочных реакций неизбежно, соответствующие закономерности могут изменяться; между тем именно этот случай является наиболее распространенным и важным.

В настоящей работе изучены закономерности необратимой поликонденсации с медленным дозированием мономера, взятого в избытке, в системах с достаточно интенсивным протеканием побочных реакций. В качестве таких систем была выбрана одна из эмульсионных систем — ТГФ — вода — сода. Наличие щелочной водной фазы в системе и некоторой смешиваемости фаз предопределяет протекание побочной реакции гидролиза дихлорангидрида.

Работа выполнена на примере типично необратимого процесса — поликонденсации *m*-фенилендиамина (ФДА) и смеси дихлорангидридов изо-(80%) и терефталевых (20%) кислот (ХАФК).

Несмотря на ряд указанных выше особенностей исходной системы, основные закономерности процесса при выбранном способе дозировки мономеров имеют общее значение для необратимой поликонденсации.

Изучали зависимость молекулярной массы (характеристической вязкости) образующегося поли-*m*-фениленизотерефталамида (ПФИА) от скорости дозирования в систему мономера, взятого в избытке. Дозирование этого мономера производили к преполимеру, полученному в системе ранее при его недостатке (так называемая подпитка [2]).

На рис. 1 приведены зависимости характеристической вязкости ПФИА от времени и скорости дозирования при подпитке дихлорангидридом и *m*-фенилендиамином.

Рассмотрим подробно зависимость рис. 1, A. Она имеет характерный S-образный вид. В начале кривой (на отрезке *o*—*a*) молекулярная масса полимера не меняется при изменении времени и скорости дозирования: на этом участке скорость дозирования оказывается существенно больше скорости поликонденсации. Далее на отрезке *a*—*b* происходит увеличение молекулярной массы полимера при увеличении времени (уменьшении скорости) дозирования: при этом скорость дозирования становится соиз-

меримой со скоростью реакции. Наконец в точке *в* молекулярная масса достигает предельной для данной системы величины.

Важным является сравнение закономерности поликонденсации с подпиткой, осложненной омылением концевых групп преполимера (подпитка амином), со случаем, когда «подпитываемый» преполимер более стабилен (подпитка дихлорангидридом).

Из рис. 1, *A* видно, что при одинаковом характере зависимости характеристической вязкости полимера от времени подпитки кривая 2 (подпитка *m*-фенилендиамином) лежит ниже кривой 1 (подпитка дихлорангидридом); при полной инертности обоих мономеров к реакционной среде расхождения кривых быть не должно.

Основной причиной этого является омыление дихлорангидридных концевых групп преполимера, находящихся в первом случае в реакционной

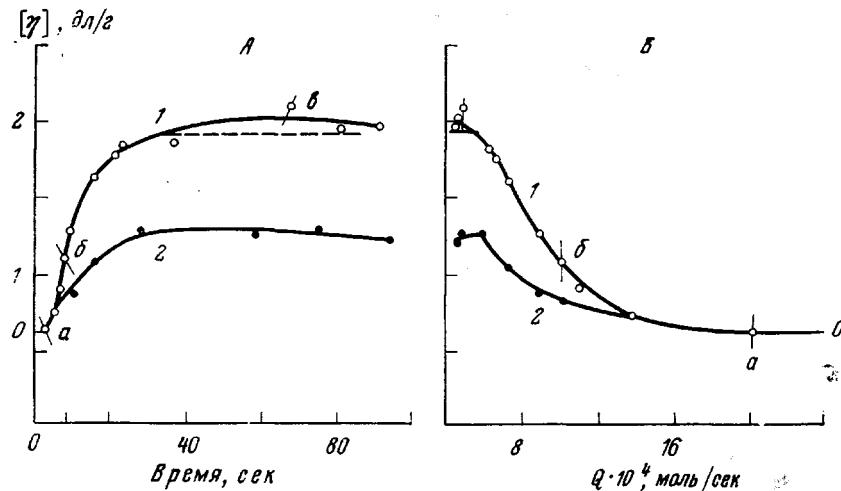


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости ПФИА от времени (*A*) и скорости подпитки *Q* (*B*). 1 – Подпитка дихлорангидридом, 2 – диамином

среде значительное время. При этом в преполимере за счет омыления концевых ClCO-групп появляются «мертвые» карбоксильные группы, не способные к дальнейшей поликонденсации. Это предположение подтверждается данными анализа концевых групп полимеров, полученных при обоих видах подпитки (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что при подпитке преполимера с активными концевыми ClCO-группами зависимость количества этих групп от характеристической вязкости получающегося полимера (кривая 1) более резкая, чем в случае подпитки преполимера со стабильными аминогруппами (кривая 2).

В первом случае уменьшение количества концевых групп в преполимере во время подпитки происходит более интенсивно за счет появления «инородных» нереакционноспособных HOOC-групп в результате гидролиза концевых ClCO-групп преполимера (рис. 1, *B*, кривая 1). В случае подпитки преполимера со стабильными концевыми группами «инородные» группы в образующемся полимере не появляются (рис. 1, *B*, кривая 2). Но и в случае подпитки преполимера с относительно стабильными концевыми группами (рис. 1, *A*, кривая 1), по-видимому, существуют побочные реакции, видоизменяющие зависимость характеристической вязкости образующегося полимера от времени подпитки: из рис. 1, *A* видно, что после точки *б* (точка перегиба) молекулярная масса ПФИА увеличивается в меньшей степени, чем ранее. Это связано с тем, что после точки

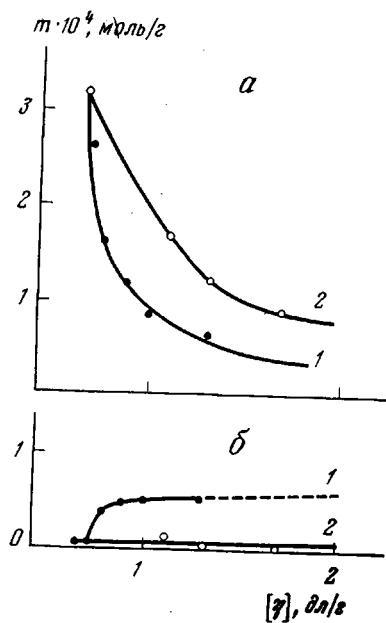


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания концевых групп (а) и «иностранных» концевых групп (б) в полимере от его характеристической вязкости при поликонденсации с подпиткой

1 — Исходный преполимер содержит концевые ClCO-группы; подпитка диамином; 2 — исходный преполимер содержит концевые  $\text{H}_2\text{N}$ -группы; подпитка дихлорангидрилом

Рис. 3. Зависимость логарифма характеристической вязкости ПФИА от избытка одного из мономеров. Пояснения в тексте

Рис. 4. Зависимость степени поликонденсации ПФИА от скорости подпитки

1 — Экспериментальные данные;  
2 — то же с учетом побочных факторов

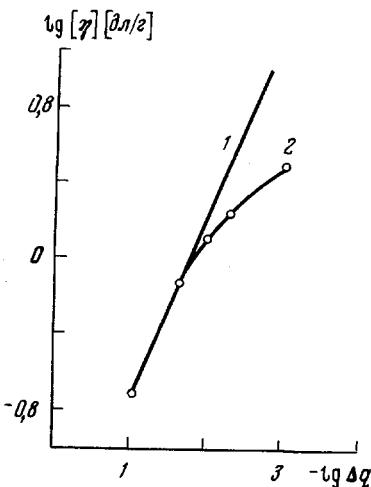


Рис. 3

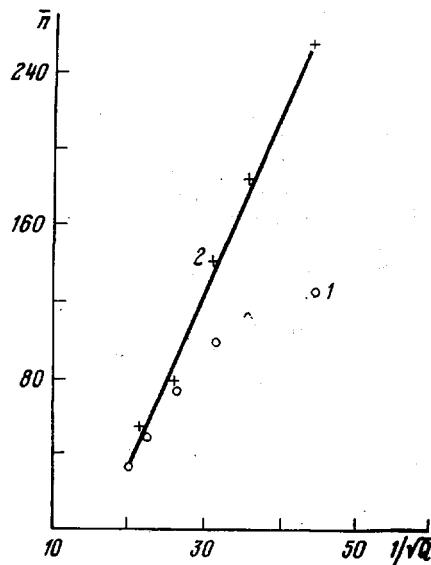


Рис. 4

перегиба начинают проявляться постоянные факторы, ограничивающие молекулярную массу в данной системе, например примеси. Именно поэтому увеличение молекулярной массы на участке б — в становится меньшим.

Наличие вышеотмеченных побочных факторов не позволяет непосредственно сопоставлять полученные экспериментальные зависимости с теоретическими расчетами [3] и использовать последние для определения констант скорости поликонденсации. Для этих целей необходимо учитывать побочные факторы.

Относительную долю постоянно действующих факторов для данной системы можно определить по отклонению значений молекулярной мас-

сы (или характеристической вязкости) от теоретической (или экстраполированной) зависимости ее от какого-либо параметра, например от соотношения мономеров. На рис. 3 приведен график зависимости характеристической вязкости ПФИА от избытка  $\Delta q$  одного из мономеров в логарифмических координатах. Прямая 1 при малых значениях  $\Delta q$ , использованных нами, достаточно хорошо аппроксимирует зависимость  $n = \frac{1+q}{\Delta q}$ ; кривая 2 соответствует экспериментальным данным.

Следовательно, отклонение точек кривой 2 от прямой 1 будет характеризовать интенсивность побочных факторов (примесей) в данной реакционной системе. Как видно, при малых  $\Delta q$  это отклонение значительное.

Поэтому для обработки данных рис. 1, А по уравнению, приведенному

$$\text{в работе [3], } \bar{n} = \frac{\bar{n}_0 + 1}{A \sqrt{Q}} + 1, \text{ где } A = \frac{1}{\pi k M^2}, V_0 - \text{объем реакционной фазы};$$

$k$  — константа скорости поликонденсации;  $M$  — масштаб (исходная концентрация функциональных групп преполимера в начале подпитки), мы пользовались значениями  $\bar{n}$ , полученными экстраполяцией экспериментальных данных до кривой 1. Вышеизложенным способом был построен график зависимости степени поликонденсации от обратного квадратного корня из скорости подпитки (рис. 4). На рис. 4 точки соответствуют непосредственным экспериментальным данным, прямая построена по экстраполированным данным. Как видно, учет поправок на побочные факторы дает хорошие результаты: зависимость  $\bar{n}$  от  $1/\sqrt{Q}$  хорошо описывается прямой линией 2. По наклону этой прямой была определена константа скорости поликонденсации, которая для наших условий оказалась равной 1400 л/моль·сек. Применение «прямых» экспериментальных данных (без учета доли побочных факторов), как следует из рис. 3, дает неудовлетворительные результаты.

Для получения более полного представления об особенностях поликонденсации с подпиткой в эмульсионных системах была изучена кинетика изменений различных характеристик получаемого полимера в процессе подпитки. Данные приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в отличие от обратимых процессов поликонденсации, молекулярная масса полимера в исследуемой реакции не уменьшается после введения избытка дозируемого мономера. Интересно отметить,

#### Изменение характеристик ПФИА при поликонденсации с подпиткой в системе ТГФ — вода — сода

(Исходное мольное соотношение ХАФК : ФДА = 92 : 100,  
скорость дозирования ХАФК  $0,96 \cdot 10^{-4}$  моль/сек)

Время подпитки, сек.	Конечное соотношение ХАФК:ФДА, мол. %	[ $\eta$ ], [дл/г]	Количество концевых групп, $m \cdot 10^4$ моль/г		$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
			—NH <sub>2</sub>	—COOH			
0	92,0	0,19	13,6	<0,1	1610	1480	1,1
10	93,6	0,23	9,3	<0,1	2170	2150	1,0
20	95,2	0,41	5,2	<0,1	5840	3880	1,5
35	97,6	0,92	1,5	<0,1	23 600	13 300	1,8
40	99,36	1,68	0,35	0,18	66 600	37 700	1,8
50	100,0	1,76	0,15	0,2	72 500	57 100	1,3
52	100,32	1,88	<0,1	0,27	81 300	74 100	1,1
60	101,6	1,91	<0,1	0,30	83 800	66 700	1,3
90	106,4	1,27	<0,1	0,69	41 000	25 300	1,6
100	108,0	1,73	<0,1	0,61	66 600	33 300	2,0

что при поликонденсации с подпиткой полимер с максимальной молекулярной массой содержит лишь один тип концевых групп, в то время как при быстром одновременном введении обоих реагентов полимер с максимальной молекулярной массой содержит разнотипные концевые группы в одинаковых количествах (50:50). Следует отметить также, что, несмотря на наличие побочных реакций, молекулярная масса полимера, образующегося при поликонденсации с подпиткой, несколько выше, чем при одновременном дозировании эквимольных количеств мономера: логарифмическая вязкость ПФИА в первом случае, по данным таблицы, равна 1,91, в то время как при эквимольных количествах мономеров — 1,75. Это можно объяснить как меньшим влиянием гидролиза дихлорангидридов при подпитке (за счет их постепенного введения в активную реакционную систему), так и большей активностью молекул мономера по сравнению с молекулами олигомеров при одновременной загрузке мономеров.

**Исходные вещества.** Дихлорангидрид изофталевой кислоты (ТУ № БУ-Х-102-68) и дихлорангидрид терефталевой кислоты (ТУ № БУ-Х-119-70) применяли без дополнительной очистки. *m*-Фенилендиамин использовали реактивный, марки ч.д.а. (ГОСТ 5826-54). ТГФ (МРТУ 6-05-1007-66) сушили до содержания влаги не более 0,05%.

**Методика синтеза ПФИА.** Синтез проводили в металлическом реакторе объемом 0,5 л с турбинной мешалкой (6000 об/мин) и рубашкой для терmostатирования. Навеску ФДА растворяли в водном растворе соды и охлаждали при перемешивании до 10–15°. Основную навеску ХАФК растворяли в охлажденном до 5–10° ТГФ и полученный раствор в течение 10 сек. прибавляли при интенсивном перемешивании к раствору ФДА. Объем раствора подпитки, составивший 10% общего объема, дозировали в реактор через 10 сек. после слива раствора основной навески с помощью поршневого насоса. Реакционную смесь перемешивали 2 мин., после чего выпавший полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили 12 час. при 100–120°.

Условия опытов по синтезу следующие: концентрации ХАФК в ТГФ 0,4 моль/л, ФДА в воде — 0,4 моль/л, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в воде — 0,8 моль/л; исходное соотношение водной и органической фаз 1 : 1.

**Методики исследования полимеров.** Определение концевых групп полимера проводили по методике, описанной в работе [4]. Молекулярную массу ПФИА данного состава определяли по уравнению Марка – Хаувинка с коэффициентами, приведенными в работе [5].

Авторы благодарят Ю. С. Матюхина за помощь в освоении анализов концевых групп.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
25 X 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., А13, 1425, 1971.
2. Авт. свид. 184441, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
3. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., Б16, 136, 1974.
4. Е. А. Емелин, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. аналит. химии, 17, 1188, 1973.
5. G. Reinisch, U. Cohlke, H.-H. Ulrich, E. Leibnitz, Тезисы докладов на международном симпозиуме по синтезу ароматических полiamидов, Карл-Маркс-Штадт, 1977.

## THE EFFECT OF CONCURRENT REACTIONS ON THE REGULARITIES OF COMPLETE POLYCONDENSATION WITH A FEED

Sokolov L. B., Fedotov Yu. A., Zotova N. I.

### Summary

The polycondensation of *m*-phenylenediamine with dichloride of iso- and terephthalic acids has been studied during concurrent reactions course of reagents under slow dosing of one of monomers (the feed). The features of the process regularities are pointed. Taking into account concurrent factors, the rate constant of polyamide formation is determined using the feed method.