

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:542.954

ТОНКОСЛОЙНАЯ МЕЖФАЗНАЯ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Игнин В. Б., Соколов Л. Б.

Исследованы закономерности совместной поликонденсации алифатических диаминов и дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в тонких слоях мономеров при динамических условиях синтеза. Проведено сравнение этого метода синтеза с другими методами. Показано, что состав сополиамидов определяется поверхностными свойствами диаминов. Установлено, что местом протекания начальных стадий процесса является водная фаза, а лимитирующей стадией его может быть диффузия (массоперенос) дихлорангидрида из объема в зону реакции.

Изучение нового метода тонкослойной межфазной поликонденсации в статических условиях [1] показало, что закономерности такого процесса существенно отличаются от закономерностей поликонденсации, проводимой по традиционной методике, т. е. в более крупных образованиях (каплях при перемешивании, толстых полимерных пленках и т. д.). Метод совместной поликонденсации позволяет полнее раскрыть механизм процесса, установить место его протекания и выявить лимитирующие стадии.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей тонкопленочной межфазной сополиконденсации в динамических условиях и сопоставлению этого варианта процесса с другими. Работа выполнена на примере поликонденсации алифатических диаминов с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты в виде аэрозоля [2]. Были использованы системы: 1) этилендиамин (ЭДА) — гексаметилендиамин (ГМДА) — дихлорангидрид терефталевой кислоты (ХАТК); 2) ЭДА — ГМДА — дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХАИК), 3) ГМДА — 2,2,4-триметилгексаметилендиамин (МГМДА) — ХАТК; 4) ГМДА — додекаметилендиамин (ДДМДА) — ХАТК.

Динамический режим тонкослойной поликонденсации осуществляли барботированием аэрозоля дихлорангидрида в водный раствор диаминов. Была изучена зависимость состава сополиамидов от состава исходной смеси диаминов (рис. 1). Из рисунка видно, что зависимость состава полученного сополиамида от состава исходной смеси диаминов характеризуется увеличением в полимере содержания диамина с более длинной алифатической цепью.

Аналогичные зависимости наблюдали при изучении газожидкостной поликонденсации [3]. Они характерны для необратимой гетерофазной сополиконденсации, где состав сополимера определяется не только активностью диаминов, но и их способностью адсорбироваться на поверхности раздела фаз.

По составу сополиамидов (найдено по уравнению, приведенному в работе [3]) были определены константы сополиконденсации для ряда сополимерных систем (табл. 1). При изучении сополиконденсации в системах жидкость — газ [4], где процесс характеризуется адсорбцией диаминов на поверхность раздела, было показано, что существует функциональная зависимость между константой сополиконденсации r и отношением адсорбций диаминов (Γ_a/Γ_b). В исследуемом случае также наблюдалась связь относений адсорбций диаминов с константой сополиконденсации (рис. 2).

При изменении мольного соотношения диаминов изменяется как отношение их адсорбции на поверхности, так и экспериментальная константа сополиконденсации. Это свидетельствует об адсорбционном характере про-

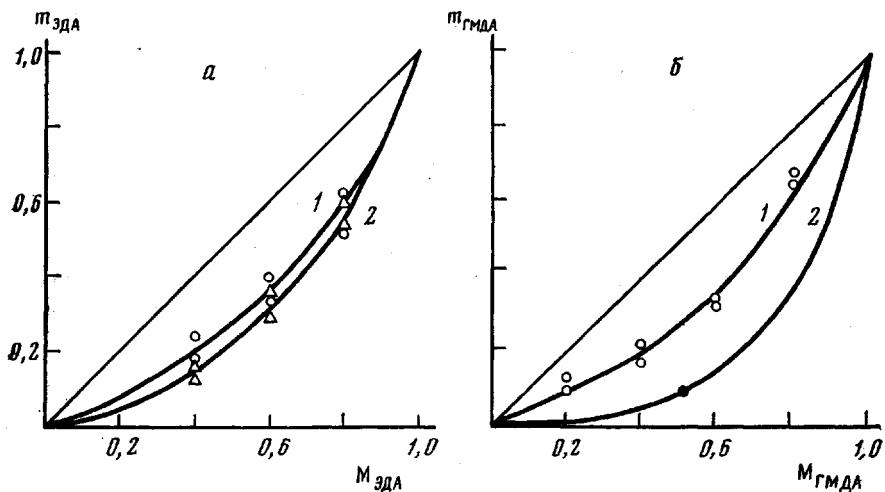


Рис. 1. Зависимость состава сополиамидов от состава исходной смеси диаминов при температуре синтеза 50°; а: 1 – сополимеры на основе ХАИК – ЭДА – ГМДА, 2 – ХАТК – ЭДА – ГМДА; б: 1 – сополимеры на основе ХАИК – ГМДА – МГМДА, 2 – ХАТК – ГМДА – ДДМДА. Здесь и на рис. 2 и 4: М – содержание соответствующих диаминов в исходных смесях, m – то же в сополимерах

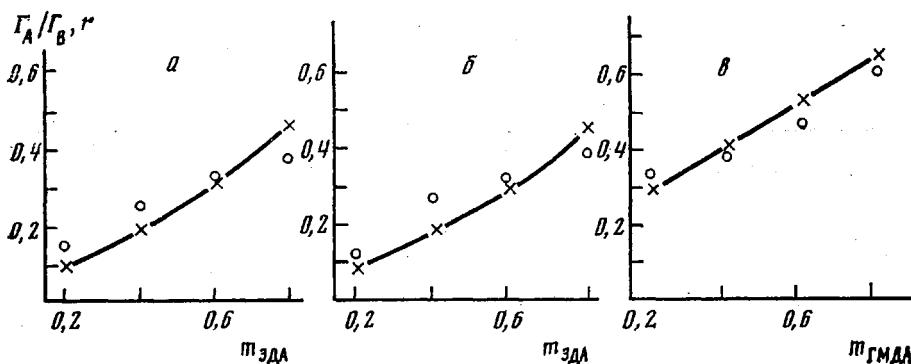


Рис. 2. Зависимость отношения Γ_A/Γ_B (кривая) и константы сополиконденсации r (точки) от мольного соотношения звеньев диаминов в сополимерах на основе ХАТК – ЭДА (А) – ГМДА (В) (а), ХАИК – ЭДА (А) – ГМДА (В) (б) и ХАИК – ГМДА (А) – МГМДА (В) (в). Приведены средние значения из четырех измерений

цесса и подтверждает возможность протекания тонкослойной поликонденсации с применением аэрозолей на границе раздела фаз.

О значительной роли адсорбции мономеров на поверхности раздела при тонкослойной (аэрозольной) поликонденсации свидетельствуют данные об изменении константы сополиконденсации с изменением температуры. Как известно, по правилу Траубе изменение потенциальной энергии системы при переходе мономеров из внутренней части жидкости на поверхность соответствует выражению

$$\Delta E = -\Delta E_{\text{CH}_2}(n_A - n_B),$$

где ΔE_{CH_2} – уменьшение потенциальной энергии для одной CH_2 -группы; n_A и n_B – число CH_2 -групп в мономерах А и В соответственно. Ранее [5] были определены значения ΔE . Для системы ЭДА – ГМДА $E_{\text{CH}_2} = 1,62$, для ГМДА – МГМДА – 1,42 кДж/моль. По изменению констант сополиконденсации от температуры также можно найти экспериментальное значение ΔE (табл. 2). Близость значений ΔE свидетельствует о протекании поликонденсации на границе раздела фаз и о зависимости состава сополи-

Таблица 1

Константы сополиконденсации диаминов в условиях тонкопленочной поликонденсации с применением аэрозолей дихлорангидридов при 323К

Мономер А	[A], мол. доли	Мономер В	[B], мол. доли	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Константа сополиконденсации
ЭДА	0,2	ГМДА	0,8	ХАТК	0,13
	0,4		0,6		0,22
	0,6		0,4		0,30
	0,8		0,2		0,32
ЭДА	0,2	ГМДА	0,8	ХАИК	0,12
	0,4		0,6		0,28
	0,6		0,4		0,32
	0,8		0,2		0,38
ГМДА	0,2	МГМДА	0,8	ХАИК	0,32
	0,4		0,6		0,40
	0,6		0,4		0,46
	0,8		0,2		0,62
ГМДА	0,5	ДДМДА	0,5	ХАТК	0,16
	0,8		0,2		0,40 [3]
ЭДА		ГМДА		Оксалихлорид	

Таблица 2

Зависимость константы сополиконденсации (r) диаминов и ХАИК от температуры синтеза

Система	T, K	Состав исходной смеси диаминов, мол. доли		$r_{ср}$	Значение E, кДж/моль	
		A	B		экспериментальное	по данным [5]
ЭДА (A) – ГМДА (B)	293	0,5	0,5	0,30	8,16	6,49
	368	0,5	0,5	0,15		
ГМДА (A) – МГМДА (B)	293	0,5	0,5	0,42	6,82	5,65
	323	0,5	0,5	0,31		

Таблица 3

Температурная зависимость константы сополиконденсации (r) при различных вариантах процесса (система ЭДА – ГМДА – дихлорангидрид)

Вариант, №	Поликонденсация	Константа сополиконденсации при температуре, °C		Δr
		50	85	
1	Тонкослойная (в статических условиях [1])	0,48	0,42	-0,06
2	Тонкослойная (в динамических условиях, с применением мономерных аэрозолей)	0,43	0,35	-0,08
3	В системе жидкость – газ [3]	0,44	0,38	-0,06
4	В системе жидкость – жидкость	0,92	1,10	0,18

мера от соотношения концентраций мономеров в месте протекания реакций, т. е. от адсорбционных характеристик мономеров.

Из табл. 2 видно, что с увеличением температуры процесс становится как бы более поверхностным (r уменьшается). Это свидетельствует об уменьшении толщины реакционной зоны с увеличением температуры, что хорошо совпадает с данными по тонкослойной поликонденсации в статических условиях [1].

Температурная зависимость константы сополиконденсации, таким об-

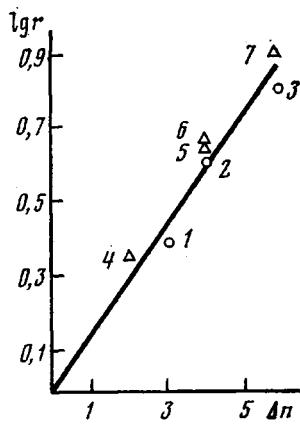


Рис. 3.

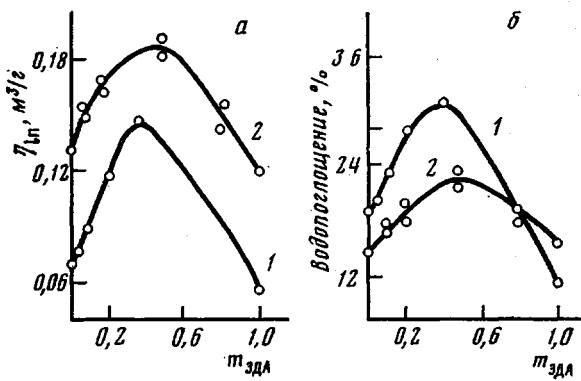


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма средних значений константы сополиконденсации от разности числа CH_2 -групп в диаминах: 1 — реакционная система МГМДА — ГМДА — ХАИК, 2 — ГМДА — ЭДА — ХАТК, 3 — ДДМДА — ГМДА — ХАТК, 4 — октаметилендиамин — ГМДА — оксалилхлорид, 5 — декаметилендиамин — ГМДА — оксалилхлорид; 6 — декаметилендиамин — ГМДА — фосген; 7 — декаметилендиамин — тетраметилендиамин — оксалилхлорид. (Системы 4—7 для газожидкостного синтеза [3])

Рис. 4. Зависимость логарифмической вязкости (а) и водопоглощения (б) сополимеров и гомополимеров от мольного соотношения диаминов в полимере: 1 — сополимеры на основе ЭДА — ГМДА — ХАИК; 2 — *n*-фенилендиамин — бензидин — оксалилхлорид

разом, является закономерностью, которая, пожалуй, наиболее точно указывает на тот или иной характер процесса.

В этой связи нами были сопоставлены данные по температурной зависимости r для различных вариантов поликонденсации (табл. 3). Из табл. 3 видно, что как значения, так и температурная зависимость r для вариантов 1—3 существенно отличаются от тех же параметров для традиционной межфазной поликонденсации.

Данные по сополиконденсации еще раз подтверждают, что в случае использования мономерных аэрозолей при поликонденсации в гетерогенных системах реакционной зоны процесса являются тонкие слои реагентов. По уравнению Траубе для совместной поликонденсации должна соблюдаться линейная связь между логарифмом r и разностью числа метиленовых групп в используемых диаминах. Это соблюдается (рис. 3, точки 1—3) и при проведении тонкослойной поликонденсации с применением мономерных аэрозолей.

Из данных рис. 3 следует интересный вывод, что зависимость $\lg r = f(\Delta n)$, полученная для тонкослойной поликонденсации в динамическом режиме, хорошо совпадает с аналогичной зависимостью для системы жидкость — газ. Это означает, что закономерности тонкослойной межфазной поликонденсации одни и те же независимо от пути образования пленки. Так, имеются данные о том, что свойства очень тонких поверхностных слоев одинаковы на границах раздела вода — воздух и вода — бензол [6].

Глубокая аналогия между тонкослойной межфазной поликонденсацией и поликонденсацией на границе раздела жидкость — газ иллюстрируется также данными рис. 4 по зависимости удельной вязкости и набухаемости сополимеров от состава исходной смеси диаминов: в обоих случаях эти зависимости имеют максимум, обусловленный лучшей набухаемостью сополимеров в воде по сравнению с гомополимером.

Теперь о лимитирующей стадии процесса. Поскольку состав сополимера определяется равновесной адсорбцией диамина на поверхности раздела, то процесс не может лимитироваться скоростью адсорбции диаминов из объема. Лимитирующей стадией сополиконденсации не может быть и химическая реакция, поскольку данные рис. 3 и табл. 3 не включают

в себя характеристики реакционной способности мономеров (значения r определяют относительную скорость присоединения мономеров, зависящую не столько от их реакционной способности, сколько от диффузионных и адсорбционных процессов). Кроме того, ряд авторов [7, 8] показывает, что в аналогичных случаях абсолютные скорости реакций алифатических диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в водной среде чрезвычайно велики. Константа скорости подобных процессов превышает значение $10^6 \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$.

Исследования межфазной и газожидкостной сополиконденсации [9, 10] показали, что реакционная способность используемых при этом диаминов не влияет на состав образующегося сополиамида, поэтому различие в реакционной способности диаминов не может оказать существенного влияния на ход процесса.

Из изложенного вытекает, что лимитирующей стадией сополиконденсации может быть диффузия (массоперенос) дихлорангидрида из объема в зону реакции [1].

Сказанное предполагает, что реакция поликонденсации (по крайней мере ее начальные стадии) протекает в водной фазе. Об этом свидетельствуют совпадение значений r для тонкослойной и газожидкостной поликонденсации (в последнем случае органическая фаза отсутствует), а также связь молекулярной массы (логарифмической вязкости) образующегося полимера с его набухаемостью в воде. Вывод о том, что реакционной фазой является вода, находится в согласии с общим выводом о протекании реакции в двухфазных системах в более полярной фазе [11].

Синтез сополиамидов проводили следующим образом. Водный раствор смеси диаминов непрерывно подавали в вертикальный реакционный аппарат. В нижней части аппарата установлена эжекционная форсунка, через которую поступал аэрозоль дихлорангидрида. Расплав или раствор дихлорангидрида засасывался в форсунку из стеклянного тарированного мерника. Газ или воздух, при помощи которого генерировалась аэрозоль, при барботировании через водный раствор диамина образовывал газовые полости или пузыри. Аэрозоль дихлорангидрида, находящийся внутри этих полостей, реагировал с диаминами с получением сополиамидов. Маточный раствор с полимером непрерывно отводили из верхней части аппарата. Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили.

Логарифмическую вязкость сополиамидов рассчитывали по удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимера в концентрированной серной кислоте. Из данных элементарного анализа (по содержанию углерода) определяли состав сополиамида.

Используемые диамины (этилендиамин, гексаметилендиамин, 2,2,4-триметилгексаметилендиамин) и дихлорангидриды дикарбоновых кислот (изофталевой и терефталевой) – реактивные, их применяли без дополнительной очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Игонин В. Б. Межфазная поликонденсация в тонких слоях реагентов.— Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 4, с. 866.
2. А. с. 448734 (СССР). Способ получения полиамидов / Никонов В. З., Игонин В. Б., Соколов Л. Б. Опубл. в Б. И. 1979, № 40.
3. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 186.
4. Соколов Л. Б., Турецкий Л. В. Связь констант совместной гетерофазной поликонденсации с адсорбционными характеристиками мономеров.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1997.
5. Игонин В. Б., Никонов В. З., Соколов Л. Б. Поверхностная активность некоторых диаминов на границе раздела вода – воздух.— Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 9, с. 2341.
6. Богуславский Л. И. Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз. М.: Наука, 1978, с. 143.
7. Энтелис С. Г., Бехли Е. Ю., Несторов О. В. Многостадийность в сверхбыстрых реакциях аминов с хлорангидридами.— Кинетика и катализ, 1965, № 6, с. 331.
8. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М.: Химия, 1970, с. 68.
9. Турецкий Л. В., Соколов Л. Б., Никонов В. З. Поликонденсация на границе раздела жидкость – газ.— В сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М.: Наука, 1963, с. 107.
10. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Козлов Л. Б. Из области гетероцепных полиамидов.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1962, № 12, с. 2226.
11. Абрамзон А. А., Коган Н. А. О фазе протекания реакции в гетерогенных системах жидкость – жидкость.— Ж. прикл. химии, 1963, т. 36, № 9, с. 2012.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
26.II.1980