

Задача 8. Неравновесная поликонденсация на границе раздела фаз.

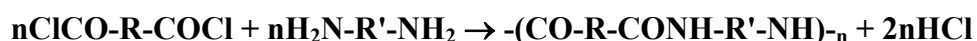
Цель работы: Получение найлона-6,6 поликонденсацией гексаметилендиамина (ГМДА) и дихлорангидрида адипиновой кислоты (ДХАК) на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей и изучение влияния добавки монофункционального соединения (аллиламина) на процесс поликонденсации и образование пленки.

Реактивы: ГМДА, раствор ДХАК в четыреххлористом углероде с концентрацией 0.1 моль/л, едкий кали, аллиламин, 1%-ный водный раствор HCl, дистиллированная вода.

Приборы и посуда: Химические стаканы емкостью 50 мл – 5 шт, химические стаканы емкостью 0.5 л – 2 шт, часовые стекла - 2 шт, мерные цилиндры емкостью 50 мл – 2шт, пинцет, шпатель, пористый стеклянный фильтр, пипетка, резиновая груша, стеклянная палочка, аналитические весы.

Теоретическая часть

Многие полимеры, которые в промышленности получают высокотемпературной поликонденсацией, можно синтезировать также, заменяя дикарбоновую кислоту на более реакционноспособное производное — дихлорангидрид, например:



Константа скорости такой реакции на несколько порядков больше, чем константа скорости реакции соответствующей кислоты. Поликонденсация двух исходных веществ (дихлорангидрида и диамина) проводится на границе раздела двух жидких фаз, каждая из которых содержит один из реагентов. Скорость этого процесса определяется диффузией реагентов к границе раздела фаз. При этом мономеры, диффундирующие к поверхности раздела фаз, реагируют только с концевыми группами полимерных цепей. Это приводит к тому, что вероятность образования более высокомолекулярного продукта становится выше, чем при других способах проведения поликонденсации. Кроме того, стехиометрия автоматически поддерживается на границе раздела двух фаз, где идет поликонденсация. Таким образом,

степень полимеризации образующегося полимера определяется выражением: $\bar{P}_n = \frac{1}{1-q}$.

При добавлении в такую систему монофункционального агента происходит обрыв растущей цепи и молекулярная масса полимера уменьшается. В этом случае необходимо

учитывать величину стехиометрического разбаланса r : $r = \frac{N_A}{N_B + 2N_M}$, где N_A и N_B —

концентрация бифункциональных мономеров, N_M — концентрация монофункционального

соединения и степень полимеризации определяется выражением: $\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq}$. В данной

работе синтезируют полиамид методом межфазной конденсации и изучают влияние добавки монофункционального агента.

Методика работы

На часовых стеклах с помощью аналитических весов взвешивают 0.464 г ГМДА (0.004 моля) и 0.896 г едкого кали (0.016 моля). Навеску КОН помещают в стеклянный стакан и добавляют туда 40 мл дистиллированной воды. После растворения КОН в тот же стакан добавляют навеску ГМДА. В случае выделения на поверхности полученного раствора нерастворимых продуктов, их отделяют путем фильтрации через стеклянный фильтр при атмосферном давлении. В дальнейших экспериментах используют отфильтрованный прозрачный раствор. В пустой стакан помещают 10 мл раствора ДХАК в CCl_4 , затем туда **осторожно** по стеклянной палочке приливают 10 мл водного раствора ГМДА и КОН, не допуская перемешивания жидкостей. При этом на границе раздела фаз несмешивающихся между собой жидкостей образуется пленка полимера, которую захватывают в центре пинцетом и аккуратно наматывают на стеклянную палочку (см. рис.10). После чего пленку помещают в стакан с 1%-ным водным раствором HCl. Затем полимер промывают водой до нейтрального значения pH промывных вод и несколько раз промывают ацетоном, после чего помещают полимер в сушильный шкаф и сушат при 70-80°C до постоянной массы.

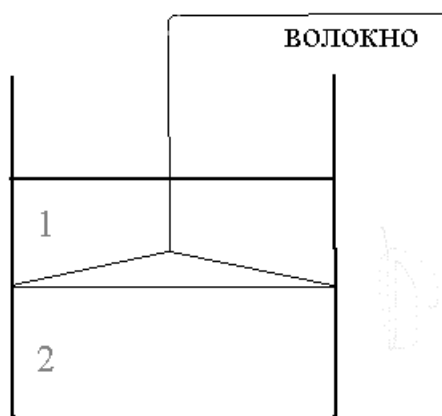


Рис. 10. Схема образования полиамидного волокна на границе раздела фаз (1 – водный раствор ГМДА, 2 - раствора ДХАК в CCl_4).

В другой стакан помещают 25 мл ранее приготовленного раствора ГМДА и КОН в воде и с помощью пипетки и резиновой груши капают туда 1 каплю аллиламина в качестве монофункционального соединения, и затем хорошо перемешивают полученную смесь с помощью стеклянной палочки. Дальнейший эксперимент проводят по вышеописанной методике, используя 10 мл полученного раствора ГМДА, аллиламина и КОН в воде и новую порцию в 10 мл раствора ДХАК в CCl_4 . При этом обращают внимание на то, как добавка монофункционального соединения влияет на длину вытягиваемой за один раз полимерной пленки и на скорость ее образования.

Работу следует проводить в вытяжном шкафу!

Задание: Написать реакцию образования полиамида. Рассмотреть необходимость введения в водную фазу избытка едкого кали. Принимая во внимание, что плотность аллиламина 0.76 г/л и считая объем одной его капли равным 0.02 мл, рассчитать концентрацию аллиламина в водной

фазе во втором эксперименте. Рассчитать степень полимеризации образующегося полиамида в первом и втором эксперименте, принимая значение конверсии равным 0.9. Проанализировать влияние добавок монофункционального соединения на процесс межфазной поликонденсации и на молекулярную массу образующегося полимера.