

УДК 541.64+678.674

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ МЕТОДОМ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

**VI. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА ХОД РЕАКЦИИ
МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,2'-бис-(4-ОКСИФЕНИЛ) ПРОПАНА
И ФОСГЕНА И СКОРОСТЬ ГИДРОЛИЗА ФОСГЕНА**

O. B. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват

В предыдущих сообщениях [1—3] были приведены результаты исследования влияния некоторых факторов на ход реакции образования поликарбонатов по реакции межфазной поликонденсации при применении *n*-гептана, CCl_4 , бензола и метиленхлорида в качестве органической фазы. В данной работе изучалось влияние поверхностноактивных веществ на ход реакции межфазной поликонденсации при применении перечисленных выше растворителей в качестве органической фазы.

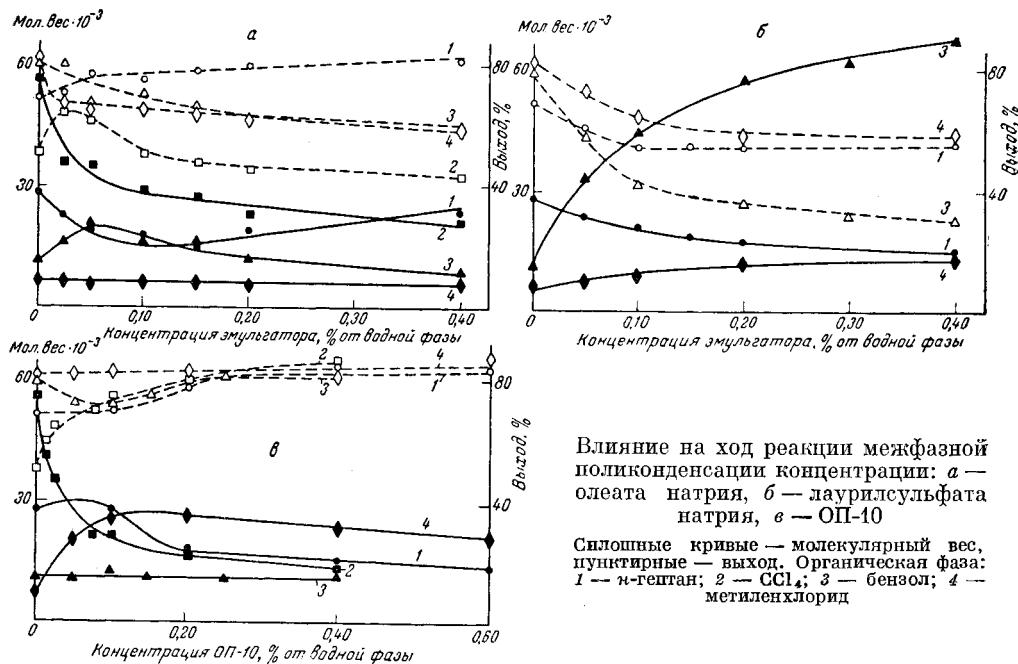
Экспериментальная часть

Известно, что эмульгаторы, как поверхностноактивные вещества, вызывают изменение поверхностного натяжения, что в свою очередь изменяет состояние поверхности раздела фаз и, таким образом, может оказывать существенное влияние на процесс межфазной поликонденсации. В качестве эмульгаторов в данной работе были использованы: олеат натрия, лаурилсульфат натрия и ОП-10 (полиэтиленгликолевый эфир изооктилфенола). Эмульгаторы во всех опытах вводили в водную fazу. Опыты проводили при концентрации растворов компонентов, равной 0,10 и 0,70 моль/л. В первом случае брали двукратный, во втором — полуторацратный избыток щелочи; скорость перемешивания составляла 4200 об/мин. Обработку полученного полимера проводили так же, как в предыдущем сообщении.

Обсуждение результатов

Из рисунка, *a*, *b* и *c*, видно, что степень влияния эмульгаторов зависит, во-первых, от концентрации эмульгаторов, а во-вторых, от природы органической фазы. Так, при введении эмульгаторов в реакционную систему при применении в качестве органической фазы таких растворителей, которые не растворяют образующийся полимер (*n*-гептан, CCl_4), наблюдается понижение молекулярного веса полимера. Однако при применении больших концентраций олеата натрия только в случае использования *n*-гептана наблюдается увеличение молекулярного веса полимера (рисунок, *a*, кривая 1). При применении бензола и метиленхлорида, которые растворяют образующийся полимер, обнаруживается более сложная зависимость. Так, в присутствии ОП-10 при применении метиленхлорида молекулярный вес значительно возрастает (рисунок, *c*, кривая 4); в случае же применения бензола изменения молекулярного веса полимера не наблюдается (рисунок, *c*, кривая 3).

Применение лаурилсульфата натрия при использовании бензола в качестве органической фазы (рисунок, *b*, кривая 2) сопровождается значи-



Влияние на ход реакции межфазной поликонденсации концентрации: *а* — олеата натрия, *б* — лаурилсульфата натрия, *в* — ОП-10

Сплошные кривые — молекулярный вес, пунктирные — выход. Органическая фаза: 1 — *n*-гептан; 2 — CCl_4 ; 3 — бензол; 4 — метиленхлорид.

тельным увеличением молекулярного веса полимера (в 6 раз); в случае же использования метиленхлорида молекулярный вес возрастает только в 2 раза (рисунок, *б*, кривая 3).

Присутствие олеата натрия в небольших концентрациях (0,05% от водной фазы) при применении бензола в качестве органической фазы приводит к повышению молекулярного веса, а при больших концентрациях олеата натрия происходит понижение молекулярного веса (рисунок, *а*, кривая 3); такое же понижение молекулярного веса наблюдается при применении метиленхлорида (рисунок, *а*, кривая 4).

Относительно выхода полимера имеет место более ясная зависимость. Так, применение ОП-10 во всех случаях увеличивает выход полимера до 82—87% (рисунок, *в*). Выход также возрастает под влиянием олеата натрия и большого количества лаурилсульфата натрия при применении *n*-гептана в качестве органической фазы. При применении CCl_4 присутствие небольшого количества олеата натрия (0,025% от водной фазы) увеличивает, а присутствие большого количества понижает выход полимера (рисунок, *а*, кривая 2). Во всех остальных случаях выход полимера под влиянием эмульгаторов уменьшается.

Под влиянием эмульгаторов изменяется состояние межфазной поверхности, однако, при этом химический постенциал растворенных реагирующих веществ не меняется. Химический постенциал каждого компонента в поверхностном слое и в объеме должен быть одинаков, независимо от особенностей поверхностного слоя [4].

На основании вышеприведенных экспериментальных данных можно предполагать, что сущность действия эмульгаторов заключается в том, что они, как поверхностноактивные вещества, уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и, следовательно, в этом случае нарастает интенсивность перемешивания при постоянной скорости мешалки.

Данные, полученные при эквимолекулярных соотношениях мономеров, двукратном избытке щелочи, и применении *n*-гептана в качестве органической фазы в присутствии ОП-10 (0,6% от водной фазы) показывают, что в этом случае молекулярный вес при любой интенсивности перемешивания значительно ниже, чем в случае проведения реакции в отсутствии эмульгатора.

Выход полимера в присутствии ОП-10 значительно больше при любой интенсивности перемешивания, чем в случае проведения реакции в отсутствие эмульгатора. Однако изменением интенсивности перемешивания не исчерпывается влияние эмульгаторов.

На поверхности раздела двух фаз поверхностноактивные вещества (ПАВ) адсорбируются, образуя мономолекулярные поверхностные слои, которые оказывают многократное воздействие (уменьшение спонтанной турбулентности поверхности раздела фазового раздела; препятствие течению в тангенциальном к поверхности раздела направлении и, следовательно, замена элементов жидкости у поверхности раздела в перемешиваемых системах; уменьшение циркуляции внутри капель дисперсной фазы и др.) на процесс массопередачи, приводя к значительному росту жидкофазных сопротивлений. В результате этого скорость массообмена может резко уменьшаться [5]. Кроме этого, мономолекулярные поверхностные слои сами по себе имеют незначительное жидкофазное сопротивление. Добавка ПАВ к реакционной смеси также приводит к уменьшению размера капель, т. е. к увеличению межфазной поверхности.

Определение изменения суммарной скорости гидролиза фосгена осуществлялось при постоянной величине межфазной поверхности методом, указанным в предыдущем сообщении. Одновременно определялось количество полимера, растворенного в органической фазе. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Влияние эмульгаторов на скорость гидролиза фосгена

Органическая фаза	Концентрация раствора диана, моль/л	Эмульгатор (% от водной фазы)	Расход фосгена, %	Количество растворенного полимера, %
<i>n</i> -Гептан	—	—	73,2	—
	0,10	—	16,0	—
	—	ОП-10 (0,30)	70,5	—
	0,10	То же (0,30)	9,5	—
	—	Лаурил сульфат натрия (0,30)	67,5	—
	0,10	То же (0,30)	56,0	—
	—	—	67,7	—
	0,10	—	55,8	77,5
	—	ОП-10 (0,30)	68,0	—
	0,10	То же (0,30)	55,0	41,5
Бензол	—	Лаурил сульфат натрия (0,30)	70,0	—
	0,10	То же (0,30)	66,0	11,3
	—	—	65,0	—
	0,10	—	63,8	58,5
	—	ОП-10 (0,05)	59,5	—
	0,10	То же (0,05)	46,5	83,0
	—	» (0,10)	59,7	—
	—	» (0,30)	59,7	—
	0,10	» (0,30)	46,5	82,5
	—	Олеат натрия (0,30)	57,0	—
Метиленхлорид	0,10	То же (0,30)	54,0	92,0
	—	Лаурил сульфат натрия (0,30)	64,0	—
	0,10	То же (0,30)	52,5	22,4

Примечание. Количество полимера, которое должно было образоваться при данном расходе фосгена и при полном отсутствии гидролиза фосгена, принимали при расчете за 100 %.

Как видно из табл. 1, скорость гидролиза фосгена сильно зависит от природы эмульгатора и органической фазы. При получении полимера расход фосгена в некоторых случаях очень сильно возрастает. Так, например, при применении *n*-гептана в качестве органической фазы, расход фосгена в присутствии лаурилсульфата натрия возрастает в 3,5 раза. Наряду с этим, при применении бензола и метиленхлорида в качестве органической фазы присутствие эмульгатора изменяет количество растворенного в органической фазе полимера. Необходимо учитывать, конечно, что в данном случае имеет место система трех фаз: органическая фаза, водная фаза и твердая фаза (полимер, который может быть в набухшем состоянии), поэтому механизм влияния эмульгаторов очень сложен.

При этом следует указать, что в литературе поверхностные явления в трехфазных системах почти не изучены. В работах, в которых рассматривается этот вопрос, в качестве поверхностноактивных веществ используют твердые вещества (теория Рамсдена [5]). При синтезе полимеров адсорбционный слой эмульгатора в некоторых случаях может быть расположен между твердой и органической фазами или между твердой и водной фазами, т. е. в первом случае полимер избирательно смачивается водной, а во втором случае — органической фазой. Из этого вытекает, что в случае применения в качестве органической фазы растворителей, растворяющих образующийся полимер, эмульгаторы могут способствовать или препятствовать растворению полимера. Эмульгаторы, покрывая образовавшийся полимер адсорбционным монослоем, могут его пентизировать в ту или в другую жидкостную фазу.

На основании сказанного выше можно предположить, что отрицательное действие лаурилсульфата натрия на выход полимера (рисунок, б) заключается в том, что в его присутствии полимер очень быстро переходит в водную фазу (особенно это заметно в случае *n*-гептана) и на освобожденной поверхности происходит гидролиз фосгена до момента образования новой пленки полимера. Этим же можно объяснить понижение молекулярного веса в случае применения *n*-гептана. В случае же применения бензола и метиленхлорида, как видно из табл. 1, очень небольшая часть полимера растворяется в органической фазе и, по-видимому, именно эта часть принимает участие в дальнейшем образовании полимера с высоким молекулярным весом.

При применении метиленхлорида олеат натрия действует, по всей вероятности, по такому же механизму, но с обратным знаком, так как полимер сильно смачивается органической фазой и быстро растворяется в ней; поэтому рост молекулярного веса полимера прекращается. Очевидно, этим же можно объяснить и уменьшение выхода, так как при образовании полимера с низким молекулярным весом большая доля полимера вымывается при переосаждении. Так, например, при применении метиленхлорида под влиянием олеата натрия сильнее понижается выход переосажденного полимера по сравнению с непереосажденным.

О действии непоногенного эмульгатора ОП-10 можно сказать, что при применении *n*-гептана увеличение выхода происходит благодаря увеличению поверхности соприкосновения растворов реагирующих компонентов (меньшее количество мономера изолируется полимерной пленкой). Уменьшение молекулярного веса, вероятно, вызвано тем обстоятельством, что вследствие изменения межфазных напряжений, или вследствие изменения состояния полимерной пленки, доступ фосгена к реакционной зоне замедляется.

При применении бензола под влиянием ОП-10 скорость расхода фосгена не меняется, при этом не меняются ни молекулярный вес, ни выход полимера. По-видимому, в этом случае уменьшение эффекта растворения полимера не имеет существенного значения.

В случае использования метиленхлорида в качестве органической фазы присутствие ОП-10 в реакционной смеси увеличивает растворимость поли-

мера и уменьшает гидролиз фосгена, в результате чего наблюдается значительный рост молекулярного веса. При применении в качестве органической фазы растворителей, растворяющих образующийся полимер (метиленхлорид и, частично, бензол), процесс межфазной поликонденсации можно разделить на две стадии: 1) образование олигомеров на границе раздела двух фаз; 2) рост молекулярного веса растворенных в органической фазе олигомеров.

Нами исследовалось влияние эмульгаторов на рост молекулярного веса низкомолекулярного полимера, который был растворен в метиленхлориде. Для этой цели определенный объем раствора полимера перемешивали в течение 50 мин. с водными фазами, имеющими различное pH [1]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние эмульгаторов на рост молекулярного веса низкомолекулярного полимера, растворенного в органической фазе

(Молекулярный вес исходного полимера 6600)

Среда	Концентрация щелочи или кислоты, моль/л	Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, % от водной фазы	Мол. вес
NaOH	0,20	—	—	9200
NaOH	0,20	ОП-10	0,10	14500
NaOH	0,20	Олеат натрия	0,10	11600
—	—	ОП-10	0,10	6450
HCl	0,20	ОП 10	0,10	6700

Как видно из табл. 2, увеличение молекулярного веса под влиянием эмульгаторов наблюдается только в присутствии щелочи.

Тот факт, что молекулярный вес низкомолекулярного полимера, хотя и незначительно (с 9200 до 11600), но растет под влиянием олеата натрия, а в целом этот эмульгатор уменьшает молекулярный вес (рисунок, а), доказывает правильность разделения в данном случае межфазной поликонденсации на две стадии. Как видно из табл. 1, олеат натрия способствует растворению олигомеров, тем самым ускоряя переход олигомеров в органическую фазу и, следовательно, прекращая увеличение молекулярного веса олигомеров на поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей.

По-видимому, это понижение молекулярного веса не может компенсироваться полностью незначительным положительным влиянием олеата натрия на рост молекулярного веса растворенных олигомеров. Нам кажется, что положительное действие ОП-10 проявляется при образовании олигомеров (табл. 1) потому, что рост молекулярного веса растворенного полимера под его влиянием (табл. 2) незначителен по сравнению с общим ростом молекулярного веса.

Необходимо отметить, что, с одной стороны, ввиду сложности самого процесса межфазной поликонденсации и, с другой стороны, вследствие возникновения и изменения множества факторов, влияющих на ход реакции при добавлении эмульгаторов к реакционной массе, это краткое изложение механизма действия эмульгаторов может иметь лишь предположительный характер.

Для более полного и правильного представления необходимо дальнейшее накопление большого фактического материала.

Быводы

1. Исследовалось влияние концентрации олеата натрия, лаурилсульфата натрия и ОП-10 на ход реакции межфазной поликонденсации 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана и фосгена при применении в качестве органической фазы *n*-гептана, CCl_4 , бензола и метиленхлорида.

2. Установлено, что характер влияния эмульгаторов зависит от концентрации эмульгатора и применяемой органической фазы.

3. Найдено, что скорость гидролиза фосгена сильно зависит от природы эмульгатора и органической фазы.

4. Установлено, что увеличение молекулярного веса полимера под влиянием эмульгаторов наблюдается только в присутствии щелочи.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, С. Б. Богатырева. Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд «Наука», 1964, стр. 192.
2. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, Высокомолек. соед., 6, 459, 1964.
3. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, И. Б. Асташева, Высокомолек. соед., 6, 463, 1964.
4. В. Клейтон. Эмульсии, их теория и техническое применение. Изд. ин. лит.. 1950, стр. 146, 366.
5. Y. T. Davies, Trans. Inst. chem. Engrs., 38, 289, 1960.

STUDIES OF THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYCARBONATES

VI. EFFECT OF THE EMULSIFIER ON THE COURSE OF THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF 2,2'-BIS-(4-HYDROXYPHENYL) PROPANE AND PHOSGENE AND ON THE RATE OF HYDROLYSIS OF THE LATTER

O. V. Smirnova, I. P. Losev, E. Khorvat

Summary

The effect of the emulsifier (sodium oleate, sodium laurylsulfate and OP-10) concentration on the interfacial polycondensation of 2,2'-bis-(4-hydroxyphenyl)propane and phosgene, using *n*-heptane, carbon tetrachloride, benzene and methylene chloride as the organic phases has been investigated. It has been found that the emulsifier effect depends upon the concentration of the emulsifier and the nature of the organic phase. The hydrolysis rate of phosgene is also strongly dependent upon the emulsifier and the organic phase. Increase in the molecular weight of the polymer under the influence of the emulsifier is observed only in the presence of alkali.