

УДК 541.64

**ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ***

Л. Б. Соколов

Осуществление в эмульсиях одного из процессов синтеза полимеров — полимеризации — в настоящее время широко известно. Благодаря исследованиям большим числом ученых были установлены закономерности и особенности эмульсионной полимеризации. Именно эти особенности обусловили широкое применение эмульсионной полимеризации не только в лаборатории, но и в промышленности.

По аналогии с эмульсионной полимеризацией, где имеется два варианта проведения процесса [1]: капельный и латексный, при осуществлении процессов поликонденсации в эмульсионных дисперсных системах также возможны два случая: 1) реакция образования полимера протекает на границе раздела фаз; 2) реакция образования полимера протекает в объеме одной из фаз эмульсии.

Первый случай имеет место при синтезе поликонденсационных полимеров методом межфазной поликонденсации при сильном перемешивании (эмульгировании) системы. Хотя стабильность таких систем очень мала, это типичный случай проведения реакций поликонденсации в эмульсионных системах. Этот вариант поликонденсации в эмульсиях изучен достаточно хорошо. Второй случай, называемый далее эмульсионной поликонденсацией (протекание реакции поликонденсации в объеме одной из фаз эмульсионной системы), до сих пор является не изученным. Можно полагать, что при таком способе проведения поликонденсации также будет иметь место ряд особенностей, которые можно плодотворно использовать для синтеза полимеров.

В настоящей работе, являющейся первой из серии, посвященной изучению закономерностей эмульсионной поликонденсации, изложены экспериментально подтвержденные основы проведения эмульсионной поликонденсации на примере реакции полиамидирования исходя из диаминов и дихлорангидридов.

Принципы осуществления эмульсионной поликонденсации. Для осуществления эмульсионной поликонденсации необходимо, в первую очередь, создание таких условий, при которых оба компонента полностью находились бы в одной из фаз. В случае реакции поликонденсации диаминов и дихлорангидридов карбоновых кислот основным и непременным условием этого должно быть достаточно большое значение коэффициента распределения K_1 диамина в двухфазной системе: $K_1 \gg 1$ ($K_1 = c_{\text{орг}} / c_{\text{H}_2\text{O}}$).

Далее, поскольку при синтезе полиамидов из дихлорангидридов практически всегда необходимо применение акцептора выделяющегося HCl , то при проведении реакции поликонденсации в эмульсии для предотвращения сильного гидролиза хлорангидрида необходимо, чтобы весь акцептор

* 1-е сообщение из серии «Поликонденсация в эмульсиях».

Таблица 1

Некоторые характеристики систем, применяемых для эмульсионной поликонденсации ж-ФДА и ДХИК

Характеристики системы	Эмульсионные системы вода — компонент А			Межфазная система вода — CCl_4
	А — тетра- гидрофуран	А — окись пропилена	А — тетра- метилен сульфон	
Исходные характеристики перед смешением				
Концентрация хлорангидрида в органической фазе, моль/л	0,33	0,12	0,07	0,33
Концентрация диамина в водной фазе, моль/л	0,33	0,33	0,18	0,33
Акцептор	Na_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3
Концентрация акцептора в водной фазе, моль/л	0,66	0,66	0,83	0,66
Отношение количества акцептора к количеству выделяющегося HCl	2:1	2:1	5:1	2:1
Отношение объемов водной и органической фаз	1:1	1:2,7	1:2,6	1:1
Растворимость компонента А органической фазы в воде, г/100 г	∞	33	∞	0,08
Характеристики системы после эмульгирования				
Концентрация компонентов в органической фазе, моль/л	0,22	0,11	0,05	—
Перешло диамина в органическую фазу, %	96	95	92	4
Коэффициент распределения диамина $K_1 = c_{\text{орг}} / c_{\text{H}_2\text{O}}$	8,7	4,9	8,2	0,04
Концентрация акцептора в органической фазе, моль/л	0,030	0,004	0,004	0,000
Концентрация акцептора в водной фазе, моль/л	1,18	0,80	1,8	0,66
Коэффициент распределения акцептора, $K_2 = c_{\text{орг}} / c_{\text{H}_2\text{O}}$	0,025	0,005	0,005	0,000
Отношение объемов водной и органической фаз	1:2,8	1:3,9	1:14	1:1
Содержание воды в органической фазе, %	38	27	22	0,008
Поверхностное натяжение на границе раздела, дин/см	2,0	0,6	—	40,5
Характеристика полученного полимера				
Логарифмическая вязкость в H_2SO_4	1,5—2,0	1,72 *	0,59 *	0,30

* По данным [5].

остался в водной фазе, т. е. коэффициент распределения акцептора K_2 должен быть $\ll 1$ ($K_2 = c_{\text{орг}} / c_{\text{H}_2\text{O}}$).

Следовательно, можно предположить, что оптимальными условиями для проведения эмульсионной поликонденсации будут: $K_1 \rightarrow \infty$, $K_2 \rightarrow 0$.

Системы, применяемые при эмульсионной поликонденсации. Однако практически ни одна система, применяемая для проведения поликонденсации межфазным способом, не имеет достаточно большого коэффициента распределения диамина: для целого ряда систем межфазной поликонденсации $K_1 = 0,005 - 1,0$ [2].

Наши исследования [3] показали, что системами, обеспечивающими полный переход диамина в органическую фазу, и, следовательно, системами, пригодными для успешного проведения эмульсионной поликонденсации диаминов с дихлорангидридами карбоновых кислот (эмulsionное полиамидинование), оказались эмульсии, полученные из двух смешивающихся жидкостей с применением высаливателей.

В табл. 1 приведены изученные нами характеристики некоторых си-

стем, применяемых для проведения эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХИК). Характеристики эмульсионных систем определяли в условиях отсутствия ДХИК. Наличие в органической фазе ДХИК не влияет существенно на характеристики двухфазной системы. Экспериментальные подробности определения этих характеристик приведены в [4].

Из данных табл. 1 видно, что при эмульсионном варианте синтеза 95–100% *m*-ФДА переходят в органическую фазу. При межфазном же варианте в органическую фазу переходит лишь 4% *m*-ФДА. Это указывает, что процесс поликонденсации диамина и дихлорангидрида в указанных эмульсионных системах протекает в объеме органической фазы. Из таблицы видно также, что в системах эмульсионной поликонденсации осуществляется и второе условие успешного проведения синтеза: $K_2 \ll 1$.

Именно большая разница коэффициентов распределения диамина и акцептора обеспечивает разделение отдельных стадий процесса поликонденсации: основная реакция полимерообразования протекает в органической фазе эмульсионной системы, а нейтрализация выделяющегося HCl — в водной. При этом, вследствие резкого разделения зоны основной реакции и зоны нейтрализации (щелочной зоны), доля побочной реакции (реакции гидролиза) в случае эмульсионной поликонденсации уменьшается. Это приводит к тому, что при эмульсионной поликонденсации становится возможным получение высокомолекулярных продуктов с большими выходами, что и наблюдается на опыте.

Кроме соответствующих коэффициентов распределения диамина и акцептора, системы, применяемые для эмульсионной поликонденсации, имеют еще целый ряд отличий от систем, применяемых при межфазной поликонденсации. Это, в первую очередь: 1) наличие достаточно большого количества воды в органической фазе; 2) малое поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Кроме того, указывалось [3], что, в отличие от межфазной поликонденсации, проведение процесса эмульсионной поликонденсации без перемешивания приводит к образованию лишь сравнительно низкомолекулярных полимеров.

Нетрудно видеть, что все приведенные в табл. 1 системы основаны на применении растворителей одного класса — гетероциклических соединений. Это нам кажется не принципиальным, хотя, очевидно, такое строение органического компонента наиболее благоприятно для создания необходимых эмульсий. Вероятно, кроме указанных, возможно осуществление эмульсионной поликонденсации с участием других компонентов эмульсии.

О механизме эмульсионной поликонденсации. Очевидно, что полный (100%-ный) переход диамина в органическую фазу в модельных системах, хотя и говорит о протекании реакции в объеме органической фазы, но не является точным и достаточным доказательством указанного механизма [9].

Для выяснения механизма и места протекания реакции в эмульсиях было изучено влияние соотношения реагентов на величину молекулярного веса (характеристическую вязкость) полиамида в системе тетрагидрофуран — вода — сода. Для сравнения было проведено изучение аналогичной зависимости для поликонденсации указанных мономеров в растворе в диметилацетамиде и на границе раздела фаз. Соответствующие данные приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что кривая зависимости молекулярного веса (вязкости) полиамида от соотношения реагентов полностью совпадает с данными по аналогичной зависимости для протекания реакции в растворе в диметилацетамиде, полностью аналогична теоретической кривой для гомогенных случаев поликонденсации и совершенно не совпадает с такой же зависимостью для межфазного варианта процесса. Данные рис. 1 говорят о том, что поликонденсация в рассматриваемой эмульсии протекает так же, как и в растворе. Есть основания предполагать, что поликонденсация идет в этом случае в объеме органической фазы.

Таблица 2
Сравнение различных способов поликонденсации

Способ поликонденсации	Место протекания реакции	Некоторые характеристики процесса *		
		$K_1 = \frac{c_{\text{орг}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{c_{\text{ДА}}}{c_{\text{ХА}}}$	$\frac{v_p}{v_o}$
Газофазный (на границе раздела жидкость — газ)	В узком слое границы раздела жидкость — газ	—	45 [7]	$\leq 0,1$
Межфазный (на границе раздела жидкость — жидкость)	В некотором объеме органической фазы и в полимерной пленке	0,01—1 [2]	2—17 [2]	$< 0,1$
Эмульсионный	Полностью в объеме органической фазы	~10	1	0,5—0,9
В растворе	Полностью в объеме реакционной системы	—	1	1

* K_1 — коэффициент распределения диамина $c_{\text{орг}}/c_{\text{H}_2\text{O}}$, $c_{\text{ДА}}/c_{\text{ХА}}$ — соотношение компонентов (в концентрациях) для точки максимального молекулярного веса; v_p/v_o — отношение реакционного объема к общему объему системы.

Исходя из сказанного выше, вероятно, что процесс эмульсионной поликонденсации протекает в кинетической области, в отличие от межфазной, протекающей в диффузионной области [6]. Указанное говорит о том,

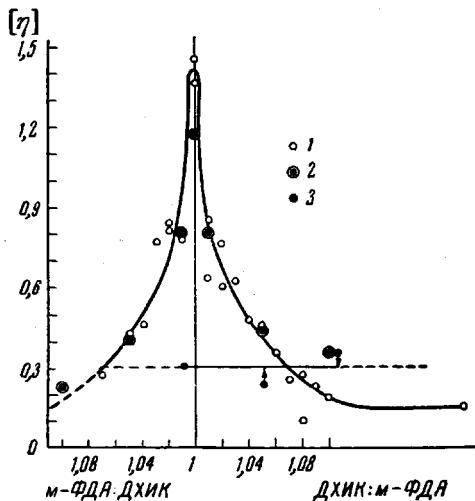


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (молекулярного веса) поли-*m*-фениленизофталамида от соотношения реагентов:
1 — эмульсионная поликонденсация, 2 — поликонденсация в растворе в диметилацетамиде, 3 — поликонденсация на границе раздела вода — CCl_4 . Соотношения исходных веществ — молярные

Рис. 2. Схема распределения концентраций компонентов (ордината) при разных способах синтеза полiamидов (заштрихована зона реакции).
А — диамин в водной фазе, Б — диамин в органической фазе, В — хлорангидрид в органической фазе, Г — сода в водной фазе; А', Б', В' — соответствующие компоненты в зоне реакции.
а — Межфазная поликонденсация, б — эмульсионная поликонденсация

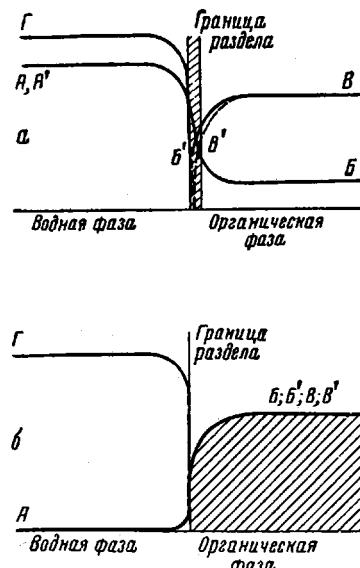


Рис. 2

что закономерности эмульсионной поликонденсации должны быть аналогичны закономерностям поликонденсации в расплаве и растворе.

Схематическое сравнение межфазного и эмульсионного способов поликонденсации дано на рис. 2. Здесь виден основной принцип проведения

эмulsionной поликонденсации: максимальное разделение зоны реакции от щелочной зоны. Видно также, что возможность получения при эмульсионной поликонденсации полимеров с гораздо большими молекулярными весами, чем при межфазной поликонденсации, является принципиальной.

Сравнение различных методов поликонденсации. Нетрудно видеть, что эмульсионная поликонденсация является, с одной стороны, «крайним» случаем межфазной поликонденсации, с другой — особым случаем поликонденсации в растворе. Если проанализировать различные способы проведения реакции поликонденсации с точки зрения локализации зоны реакции в реакционном объеме, то получим следующий ряд: газофазный → → межфазный → эмульсионный → в растворе (см. табл. 2). В этом ряду зона реакции постепенно распространяется от узкого слоя на границе раздела до всего реакционного объема.

Количественным критерием в этом ряду могут быть такие величины, как коэффициент распределения диамина и связанное с ним соотношение концентраций компонентов для максимального молекулярного веса или отношение реакционного объема, в котором протекает реакция ко всему объему системы.

По-видимому, наряду с ярко выраженными случаями того или иного способа поликонденсации могут иметь место и промежуточные случаи. Особенно это относится к эмульсионному и межфазному способам поликонденсации. Очевидно, промежуточным случаем, лежащим между эмульсионным и межфазным способом, является случай получения ароматических полиамидов в среде циклогексановой — вода, описанный Марком [8].

Экспериментальные данные, приведенные в данной работе, получены Т. В. Кудим и Т. Л. Жаниной, которым автор выражает глубокую благодарность.

Выводы

1. Сформулированы основные принципы проведения эмульсионной поликонденсации — поликонденсации в двухфазных системах с протеканием основной реакции полностью в объеме одной из фаз.
2. Исследованы основные характеристики модельных систем, применяемых для эмульсионной поликонденсации, и дано сравнение этих характеристик с таковыми для случая межфазной поликонденсации.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
18 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Хомиковский, Успехи химии, 27, 547, 1959.
2. P. W. M org a m, S. L. K w o l e k, J. Polymer Sci., 40, 300, 1959.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
4. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
5. Англ. пат. 871579, 1961; Chem. Abstrs., 55, 24113, 1961.
6. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 2, 710, 1960.
7. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 6, 346, 1964.
8. H. F. M a r k, S. M. A t l a s, N. O g a t a. J. Polymer Sci., 60, 49, 1962.
9. А. А. Абрамсон, Н. А. Коган, Ж. прикл. хим., 37, 1550, 1964.

BASIC PRINCIPLES OF EMULSION POLYCONDENSATION

L. B. Sokolov

Summary

The principles for carrying out emulsion polycondensation, i. e. polycondensation in emulsions with the reaction occurring in the bulk of the organic phase, have been formulated. The characteristics of systems (water — organic solvent — HCl acceptor) have been investigated and the most specific features of these systems that lead to the best results for the polycondensation have been noted.