

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Немировский, С. С. Скороходов, К. К. Калниш, Высокомолек. соед., А9, 15, 1967.
2. Т. Т. Timell, Studies on Cellulose Reactions, Stockholm, 1950, XIII, p. 117.
3. С. Н. Данилов, А. А. Лопатенок, Ж. общ. химии, 28, 3189, 1958; D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1584, 1950; M. Lagache, Ann. Chim., 1, 5, 1956.
4. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1591, 1950.
5. J. Hales, I. Jones, J. Kunatson, J. Chem. Soc., 1957, 618.

УДК 541.64:678.675

## РОЛЬ МАССООБМЕНА МЕЖДУ КАПЛЯМИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, А. И. Лебедев*

Ранее [1] указывалось, что эмульсионная поликонденсация, при которой реакция образования полимера протекает полностью в объеме одной из фаз двухфазной эмульсионной системы, является весьма своеобразным способом проведения процессов поликонденсации. С одной стороны, двухфазность системы, применение неорганических акцепторов HCl при эмульсионном полиамидировании, внешний вид продукта после синтеза и т. д. делают этот способ поликонденсации внешне весьма похожим на способ

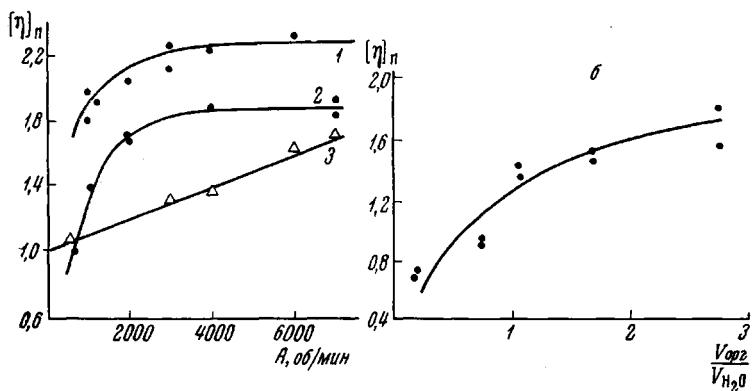


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (вязкости) поли-*m*-фениленизофталамида:

а — от интенсивности перемешивания (скорости вращения мешалки) ( $A$ ) в реакторах различного объема при эмульсионном синтезе в системе тетрагидрофуран — вода — сода. Объем реактора (л): 1 — 0,15, 2 — 0,30, 3 — 2,0;  
б — от соотношения объемов органической и водной фаз при синтезе в эмульсионной системе тетрагидрофуран — вода — сода

межфазной поликонденсации. С другой стороны, некоторые закономерности (например, «классическая» зависимость молекулярного веса полимера от соотношения реагентов, и т. д.) сближают этот способ поликонденсации с поликонденсацией в гомогенном растворе.

С целью установления особенностей механизма эмульсионной поликонденсации, обусловливающих специфику этого способа, нами было изучено влияние интенсивности перемешивания и других факторов на мо-

молекулярный вес полимера, а также определены некоторые характеристики применяемых при синтезе эмульсий.

Зависимость молекулярного веса (вязкости) поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) от интенсивности перемешивания в реакторах разного объема при синтезе в эмульсии тетрагидрофуран — вода — сода приведена на рис. 1, *a*.

Из рис. 1, *a* видно, что при эмульсионной поликонденсации интенсивность перемешивания играет большую роль: полимер со значительным молекулярным весом получается лишь при очень интенсивном перемешивании реакционной среды. Из рис. 1, *a* видно также, что при эмульсионной поликонденсации имеется значительный эффект масштабности, т. е. при одинаковых скоростях перемешивания молекулярный вес сильно зависит от объема реактора — в малых реакторах молекулярный вес полимера больше. При этом определенное влияние на молекулярный вес полимера оказывает конструкция реактора (например, наличие перегородок внутри реактора). Кривые зависимости молекулярного веса полимера от скорости перемешивания почти во всех случаях имеют вид кривых с насыщением, причем насыщение наступает при весьма интенсивном перемешивании (около 3000 об/мин). Влияние перемешивания на молекулярный вес при межфазной поликонденсации иное: возможно получение высокомолекулярного полимера и без перемешивания, в статических условиях.

При сравнении полученных результатов (сильное влияние гидродинамических факторов перемешивания на молекулярный вес полимера) с полученными ранее [1] данными о зависимости молекулярного веса от соотношения мономеров обнаруживается двойственная природа эмульсионной поликонденсации. Сильное влияние гидродинамических факторов на молекулярный вес полимера указывает на значительную роль процессов массопередачи при синтезе, и в то же время совпадение [1] зависимости молекулярного веса полимера от соотношения мономеров при эмульсионной поликонденсации и аналогичной зависимости для поликонденсации тех же мономеров в растворе указывает на кинетический характер эмульсионной поликонденсации. Это говорит о сложности процесса эмульсионной поликонденсации, и в частности, о сложной взаимосвязи процессов массопередачи и процессов химического взаимодействия.

При проведении эмульсионной поликонденсации возможны различные варианты конкуренции процессов массопередачи и процесса образования полимера. Так, с реакцией образования полимера могут конкурировать процесс образования эмульсии (перераспределение мономеров по фазам), процесс отвода из зоны реакции хлористого водорода и т. д.

Нам представляется, что наибольшее значение при эмульсионной поликонденсации имеет конкуренция процесса образования полимера с массообменом между каплями эмульсии.

Дело в том, что после перехода диамина в органическую фазу он распределен по каплям эмульсии статистически: в реакционном объеме будут существовать капли как с избытком диамина, так и с его недостатком по отношению к имеющемуся в каждой капле количеству дихлорангидрида. Учитывая важность соблюдения эквимолярности между реагентами при эмульсионной поликонденсации [1], ясно, что образование высокомолекулярного полимера возможно лишь при полном выравнивании концентрации диамина по каплям эмульсии.

Для выяснения роли массообмена между каплями эмульсии мы воспользовались найденной в работе [2] зависимостью частоты коалесценции капель  $\theta$ , т. е. числа актов массообмена (столкновений) в секунду, от объема  $V_d$  дисперсной фазы:  $\theta \sim V_d^n$ , где  $n \approx 0,5$ .

Следовательно, в случае эмульсионной поликонденсации при определяющей роли процесса массообмена между каплями молекулярный вес полимера должен увеличиваться с увеличением объема дисперсной (в нашем случае органической) фазы.

Экспериментальная зависимость вязкости ПФИА от объема органической фазы (при прочих равных условиях) представлена на рис. 1, б, из которого видно, что молекулярный вес полимера увеличивается с увеличением содержания органической фазы. Было найдено, что для эмульсионной системы  $V_{\text{орг}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,25$  интенсивность перемешивания не играет такой большой роли, как для более концентрированных эмульсий.

Проведенные опыты подтверждают решающую роль массообмена между каплями при эмульсионной поликонденсации.

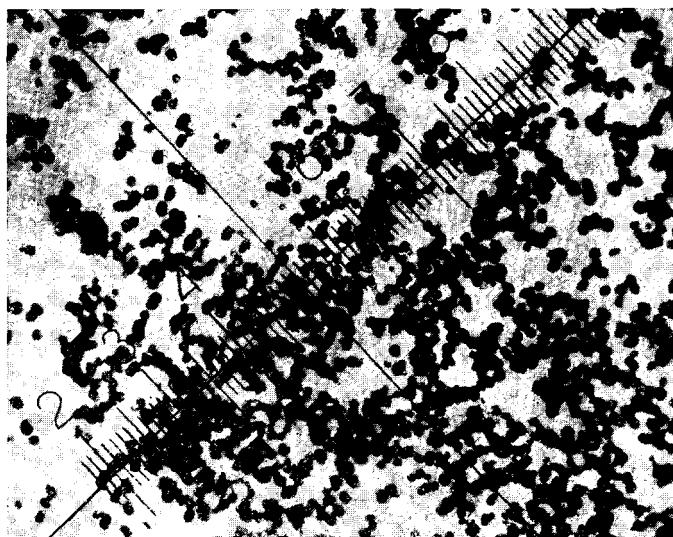


Рис. 2. Фотография «зашитых» капель эмульсионной системы тетрагидрофуран — вода — сода ( $\times 280$ )

В связи с поставленной задачей было важно определить размер капель эмульсии, а также зависимость его от интенсивности перемешивания, объема реактора и других факторов. Попытка определить размер капель эмульсии непосредственно в реакторе методом скоростной киносъемки не увенчалась успехом. Размер частиц эмульсии был оценен нами методом «зашивки», т. е. путем получения в ней спицовых полимеров, сохраняющих форму и размер капли эмульсии после синтеза. Было показано, что размер капель органической фазы эмульсионной системы тетрагидрофуран — вода — сода равен 2—4 мк (см. рис. 2) и практически не зависит от объема реактора, интенсивности перемешивания и некоторых других факторов. Это говорит о том, что одним из основных факторов, определяющих получение полимера высокого молекулярного веса при эмульсионной поликонденсации, является массообмен между каплями органической фазы эмульсии.

Наличие массообмена между каплями органической фазы эмульсии можно установить также сравнивая размеры единичных капель эмульсии (2—4 мк), полученных методом «зашивки», с размерами частиц полимера после синтеза (20—500 мк), определенными методом ситового анализа или методом микрофотографирования.

Именно определяющая роль массообмена между каплями объясняет «двойственную» природу эмульсионной поликонденсации: для всего объема реакционной системы процесс носит диффузионный характер, для единичной капли — кинетический. Из сказанного становится ясным, что применение при эмульсионной поликонденсации чрезвычайно интенсивного перемешивания является принципиальным.

Установленная роль массообмена между каплями эмульсии объясняет ряд особенностей эмульсионной поликонденсации. Так, учитывая, что процесс массообмена между каплями эмульсии протекает одновременно с процессом гидролиза дихлорангидрида, можно понять, почему в образцах ПФИА, полученного эмульсионной поликонденсацией, больше низкомолекулярной фракции (10—20%), чем в образцах того же полимера, получаемого в растворе (4—6%).

Из сказанного следует также, что при эмульсионной поликонденсации скорость основной реакции образования полимера должна быть ограничена и не может быть чрезмерно большой, поскольку в этом случае основная реакция может завершиться полностью раньше, чем успеет завершиться массообмен между каплями.

Поскольку такой массообмен не должен играть значительной роли при поликонденсации на границе раздела фаз, то при получении полимеров методом межфазной поликонденсации скорость основной реакции может быть неограниченно большой.

Недостаточно интенсивный обмен между каплями эмульсии является, конечно, лишь одним из нескольких процессов, приводящих к образованию полимерных цепей при эмульсионной поликонденсации. В ряде случаев решающее значение для получения высокомолекулярного полимера будут иметь и другие процессы, например, гидролиз дихлорангидрида, удаление HCl и др.

### Экспериментальная часть

Синтез полимеров производили по методике, аналогичной изложенной ранее [3]. Тетрагидрофуран применяли с влажностью 0,03—0,08%. Дихлорангидрид изофталевой кислоты синтезировали из кислоты и тионилхлорида, дважды перекристаллизовывали и перегоняли. Очищенный таким образом дихлорангидрид содержал по крайней мере 99,5% основного вещества и имел т. пл. не ниже 43,6°. *m*-Фенилендиамин применяли марки ч.д.а. ГОСТ 5821-51 без дополнительной очистки.

Размеры капель органической фазы эмульсии определяли следующим образом. В систему для синтеза вместо *m*-фенилендиамина вводили полифункциональный мономер (полиамиин) — фуксин или диаминобензидин. Кроме того, опыт отличался от опытов по синтезу тем, что брали избыток дихлорангидрида; было показано экспериментально, что при этом не происходит слипания частиц. Частицы полимера, полученного таким образом, промывали водой и фотографировали при увеличении 280. Средний размер частиц определяли подсчетом не менее чем 200—300 частиц.

### Выводы

1. При эмульсионной поликонденсации большое значение имеет массообмен между каплями той фазы, которая содержит мономеры.
2. Показано, что влияние ряда факторов на молекулярный вес полимера (например, перемешивание и др.) обусловлено массообменом между каплями эмульсии. Определен размер капель эмульсии в системе тетрагидрофуран — вода — сода.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
27 X 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
2. A. J. Madden, G. L. Damegell, Chem. Engng. J., 8, 233, 1962.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.