

УДК 541.64:542.63:541.(121+123)

ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РОЛИ КИНЕТИЧЕСКИХ
И ДИФФУЗИОННЫХ ФАКТОРОВ
В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Л. Б. Соколов

При синтезе поликонденсационных полимеров большое значение имеет установление особенностей макроскопической кинетики процесса синтеза, т. е. установление области протекания процесса: кинетической, диффузионной или промежуточной.

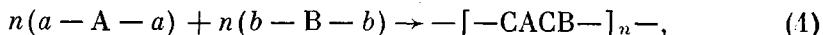
Особенности макроскопической кинетики поликонденсации в значительной степени могут определять выбор мономеров, способа синтеза, температурных, концентрационных и других условий, необходимых для получения высокомолекулярного продукта. Наиболее важным является установление лимитирующей стадии процесса и местонахождения зоны реакции.

Установление макроскопического режима процесса даже в случае реакций низкомолекулярных соединений представляет значительные трудности и часто требует проведения специальных исследований. При синтезе высокомолекулярных соединений можно воспользоваться тем, что в зависимости от макроскопической обстановки процесса меняется не только выход, но и молекулярный вес полимеров.

В данной работе предлагается простой способ оценки относительной роли кинетических и диффузионных факторов в процессах поликонденсации, основанный на анализе зависимости молекулярного веса (вязкости) полимера от его выхода при изменении того или иного фактора (параметра) процесса.

Обоснование способа. Возможность оценки элементов макроскопической кинетики поликонденсационных процессов по анализу зависимостей молекулярный вес полимера — выход его при синтезе вытекает из природы процессов поликонденсации и особенно из специфики реакций роста цепи полимера [1].

Рассмотрим принципиальную схему простейшего процесса поликонденсации



где a , b — функциональные группы мономеров А и В, С — звено полимера.

В общем случае средний коэффициент поликонденсации \bar{n} будет равен

$$\bar{n} = \frac{\text{общее число молекул (звеньев) мономера в системе}}{\text{общее число образовавшихся молекул полимера}} = \frac{N_0}{N} \quad (2)$$

Число образовавшихся молекул полимера будет равно числу концевых групп полимера, деленному на два. Мономер, прореагировавший двумя функциональными группами, становится частью (звеном) макромолекулы; мономер, прореагировавший одной функциональной группой, будет находиться на конце макромолекулы.

Таким образом, количество образовавшихся макромолекул оказывается связанным с количеством (долей) прореагировавших функциональных групп, т. е. со степенью превращения.

При кинетическом протекании процесса функциональные группы мономеров во всем реакционном объеме вступают в полимерную цепь в соответствии с их химической активностью. Поэтому доля непрореагировавших функциональных групп равна $(1 - x)$, где x — степень превращения функциональных групп.

При протекании процесса вплоть до глубины $\sim 50\%$ ($x \ll 0,5$) основной реакцией является образование димеров. При большей степени превращения ($x > 0,5$) непрореагировавшими функциональными группами будут концевые группы полимера. Таким образом, количество концевых групп полимера равно

$$N_0 f(1 - x), \quad (3)$$

где f — функциональность мономера.

Отсюда число макромолекул при поликонденсации бифункционального мономера равно

$$\frac{2N_0(1 - x)}{2} = N_0(1 - x) \quad (4)$$

Следовательно, согласно (2), средний коэффициент поликонденсации равен:

$$\bar{n} = \frac{N_0}{N_0(1 - x)} = \frac{1}{1 - x} \quad (5)$$

Справедливость уравнения (5) для случая медленных (протекающих в кинетической области) процессов поликонденсации, например поликонденсации в расплаве и в растворе, подтверждена неоднократно (например, в [2], где приведены соответствующие данные для процесса синтеза поликарбонатов в расплаве).

При диффузионном режиме процесса скорость вступления мономеров в полимерную цепь будет определяться скоростью диффузии мономеров в зону реакции. Поэтому молекулярный вес полимеров при таком режиме процесса оказывается связанным с диффузионными константами процесса, что вызывает отклонение зависимости $\bar{n} = f(x)$ от вида, определяемого уравнением (5).

Следовательно, подчинение процесса закономерности вида (5) будет свидетельствовать о протекании реакции в кинетическом режиме; отклонение зависимости $\bar{n} = f(x)$ от уравнения (5) будет подтверждать отклонение макроскопического режима процесса от кинетического.

Построение и анализ диаграмм. На основании вышесказанного оценку макроскопических особенностей поликонденсационных процессов можно проводить на основе соответствующих диаграмм молекулярный вес (вязкость) — степень превращения. Для получения качественных выводов по режиму процесса степень превращения можно, в первом приближении, отождествить с выходом полимера. Поэтому вместо диаграмм молекулярный вес — степень превращения практически можно использовать диаграммы вязкость полимера — выход. Описание построения таких диаграмм дано на одном из примеров.

Так, на рис. 1 приведены данные по зависимости выхода и вязкости поли-*n*-фениленоксамида от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе при поликонденсации в системе жидкость — газ. Из этого рисунка данные по вязкости и выходу полимера, соответствующие одной и той же концентрации оксалилхлорида, последовательно перенесены на один график в координатах вязкость — выход (рис. 2). Переход от точки к точке производится в последовательности, определяемой изменением варьируемого параметра (в данном случае — увеличение концентрации оксалилхлори-

да). Вот почему на рис. 2 сохранена нумерация точек, показывающая как менялся в данной серии варьируемый параметр. При таком представлении экспериментальных результатов по зависимости вязкости и выхода полимера от какого-либо параметра процесса получаются кривые очень различной формы. Вообще говоря, можно пользоваться практически любым одинаковым выражением вязкости (приведенная, логарифмическая, характеристическая). Одинаковые условия должны быть сохранены и для опе-

рации выделения полимера после синтеза, поскольку различие этих операций может привести к вымыванию различных количеств низко-

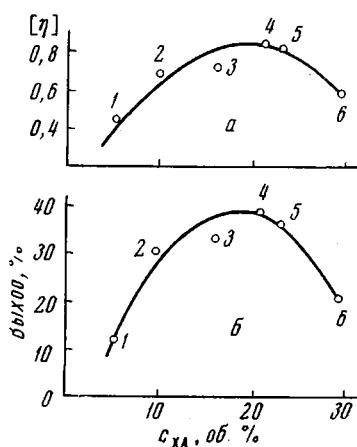


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (а) и выхода (б) поли-*n*-фениленоксамида от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе при поликонденсации в системе жидкость — газ [3]

Рис. 2. Диаграмма характеристическая вязкость — выход полимера для системы *n*-фенилендиамин (вода) — оксалилхлорид (газ) (по данным [3]); варьируемый параметр — концентрация оксалилхлорида в газовой фазе

молекулярных фракций и, следовательно, к некоторому искажению результатов; иногда это можно заметить по виду диаграммы. Таким образом, наиболее достоверные результаты, вскрывающие не только существование процесса, но и его детали, могут быть получены при анализе однотипных серий экспериментов.

Из характера диаграмм вязкость — выход можно сделать заключение относительно особенностей поликонденсационных процессов в той или иной системе. Ранее отмечалось, что при протекании процессов поликонденсации в кинетической области, получение высокомолекулярных полимеров возможно только при высоких выходах продукта. Таким образом, получение высокомолекулярных полимеров при малых выходах, безусловно, свидетельствует о некинетическом режиме процесса. Кроме того, с некинетическим режимом процесса может быть связан характер зависимости вязкость — выход: уменьшение молекулярного веса (вязкости) полимера при увеличении его выхода. При кинетическом протекании процесса молекулярный вес полимера всегда увеличивается с увеличением выхода.

Следует обратить внимание на гистерезис кривых, т. е. случай, когда ход кривой вязкость — выход после точки перегиба иной, чем до этой точки. Это может означать, что в разных областях влияния фактора существует иной режим процесса (при малом гистерезисе количественное отличие, при большом — качественное). Таким образом, характерные точки на кривых вязкость — выход могут означать область перехода процесса из одного режима в другой.

Кроме основной задачи предлагаемый метод позволяет оценить качество эксперимента: найти точку, выпадающую из общей зависимости и, следовательно, требующую уточнения.

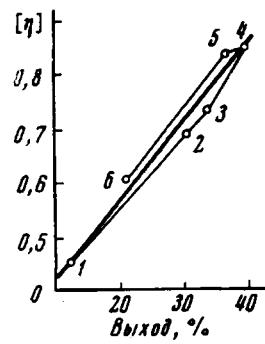


Рис. 2

Результаты анализа диаграмм вязкость — выход для необратимых поликонденсационных процессов с участием дихлорангидридов карбоновых кислот в различных системах обсуждаются ниже.

Гомогенные и псевдогомогенные системы. Диаграммы вязкость — выход для некоторых гомогенных систем (поликонденсация в растворе) даны на рис. 3 и 4. Из этих рисунков видно, что для поликонденсации в гомогенном растворе характерно резкое увеличение вязкости полимеров при увеличении их выхода в области больших выходов (более 65 %). Отсутствуют случаи получения высокомолекулярного полимера при малом выходе.

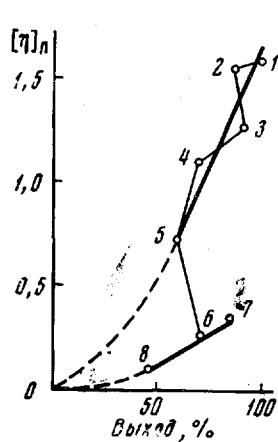


Рис. 3

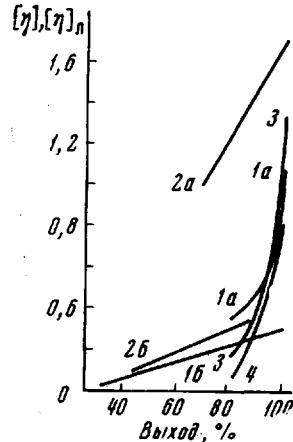


Рис. 4

Рис. 3. Диаграмма логарифмическая вязкость — выход полимера для системы 2,5-диметилпиперазин — дихлорангидрид себациновой кислоты (поликонденсация в хлороформе по данным [4], стр. 133); варьируемый параметр — природа акцептора (уменьшение основности акцептора в серии точек 1—8)

Рис. 4. Диаграмма вязкость — выход полимера для гомогенных и псевдогомогенных систем:

1 — этиленгликоль — дифенилметандизоцианат-4,4' (по данным [4], стр. 158); варьируемый параметр — растворитель при синтезе; а — полностью гомогенная система, б — полимер выпадает при синтезе; 2 — рис. 3; 3 — м-фенилендиамин (вода) — дихлорангидрид изофталевой кислоты (тетрагидрофуран) (по данным [5]); варьируемый параметр — соотношение мономеров; 4 — гексаметилендиамин (вода) — фосген (четыреххлористый углерод) (по данным [6]); варьируемый параметр — температура синтеза

де. Это позволяет сделать заключение о том, что основные закономерности необратимых процессов поликонденсации в гомогенных системах аналогичны закономерностям медленных обратимых процессов, а это, в свою очередь, свидетельствует о кинетическом характере необратимых процессов поликонденсации в гомогенных системах. При рассмотрении необратимых процессов синтеза полимеров, к которым относится полиамидирование с участием дихлорангидридов, следует учитывать эффект саморегулирования [7], т. е. возможность получения высокомолекулярного полимера при неэквимолярном соотношении мономеров и при малой (по сравнению со скоростью химической реакции) скорости дозирования мономера, взятого в избытке. Этот эффект для гомогенных систем легко обнаружить, сравнивая кривые вязкость — выход для двух вариантов: 1) выход по мономеру, взятому в избытке и 2) выход по мономеру, взятому в меньшем количестве. Если в первом случае можно получить кажущуюся картину синтеза высокомолекулярного продукта при малом выходе, то во втором картина будет полностью соответствовать кинетическому режиму.

Анализ кривых вязкость — выход показывает, что даже в гомогенных системах процессы поликонденсации могут протекать различно. Так, на рис. 4, где представлены данные по полиамидированию с участием ди-

хлорангидридов в растворе, можно видеть, что кривая вязкость — выход разделяется на две области — *a* и *b*.

В области *a* (кривые 1*a* и 2*a*) реакционная система была гомогенна в продолжении всего опыта, в области *b* (кривые 1*b* и 2*b*) происходило выпадение полимера в процессе синтеза.

Таким образом, диаграммы вязкость — выход могут отражать выпадение полимера при синтезе в гомогенных условиях.

Для некоторых гетерогенных систем диаграммы вязкость — выход аналогичны диаграммам для гомогенных систем. Для таких гетерогенных систем диаграммы вязкость — выход характерны тем, что высокомолекулярный продукт получается при больших выходах. Это свидетельствует

Примеры некоторых псевдогомогенных систем органическая жидкость — вода

Мономер		Органическая фаза	Литера-тура
в водной фазе	в органической фазе		
—Фенилендиамин	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты	Тетрагидрофуран, содержащий воду	[5]
То же	То же	Циклогексанон	[8]
N,N'-диэтил-4,4'-дiamino-3,3'-диметилдифенилметан	Дихлорангидриды алифатических дикарбоновых кислот	Бензол	[9]
Гексаметилендиамин	Фосген	CCl ₄	[6]
Бензидин (этиленгликоль)	Недокись углерода	Толуол	[10]

о том, что процесс поликонденсации протекает в одной из фаз гетерогенной системы как в растворе, т. е. несмотря на гетерогенность системы имеет место кинетический случай протекания процесса. Перечень гетерогенных систем, закономерности которых аналогичны закономерностям поликонденсации в гомогенных системах, дан в таблице. Безусловно, что примерами, приведенными в таблице, не исчерпываются подобные случаи поликонденсации.

Одним из таких случаев поликонденсации в гетерогенных жидкостях системах, является эмульсионная поликонденсация. Наиболее исследованным случаем эмульсионной поликонденсации является поликонденсация *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофтальевой кислоты в системе тетрагидрофуран — вода — сода [5]. Вывод о кинетическом режиме этого процесса, кроме данных диаграммы вязкость — выход, подтвержден другими закономерностями: характерной зависимостью молекулярного веса полимера от соотношения мономеров, закономерностями синтеза сополимеров и т. д.

Интересным случаем является поликонденсация системы гексаметилендиамин (водная щелочь) — фосген (CCl₄) [6]. Диаграмма вязкость — выход для этой системы (кривая 4, рис. 4) также аналогична диаграммам для гомогенных систем и резко отлична от диаграмм для типично межфазных систем. Это позволяет рассматривать систему гексаметилендиамин (водная щелочь) — фосген (CCl₄) так же как особый случай поликонденсации в гетерогенных системах жидкость — жидкость.

Из приведенных данных видно, что поликонденсация в системах жидкость — жидкость не всегда протекает по диффузионному механизму: в случае сравнительно медленных процессов она может протекать в двухфазных системах как в однофазной, т. е. в кинетической области. Поэтому

му далеко не все случаи поликонденсации в системах жидкость — жидкость следует считать межфазной поликонденсацией.

Системы жидкость — газ. Поликонденсация в системах жидкость — газ, названная газофазной поликонденсацией, была изучена в работах [3, 11—15]. Было высказано предположение [15], что наиболее типичные

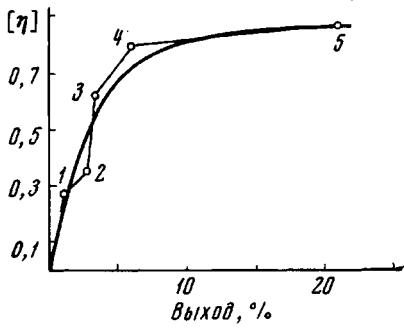


Рис. 5

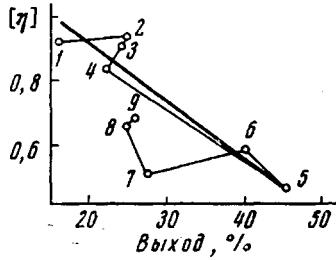


Рис. 6

Рис. 5. Диаграмма характеристическая вязкость — выход полимера для системы гексаметилендиамин (вода) — оксалилхлорид (газ) (по данным [12]); варьируемый параметр — температура реакции

Рис. 6. Диаграмма характеристическая вязкость — выход полимера для системы гексаметилендиамин (вода) — оксалилхлорид (газ) (по данным [11]); варьируемый параметр — концентрация диамина

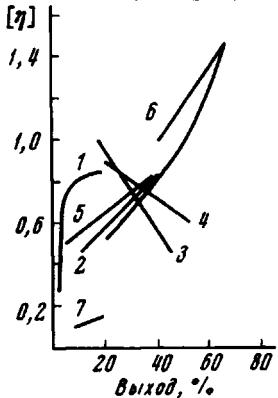


Рис. 7

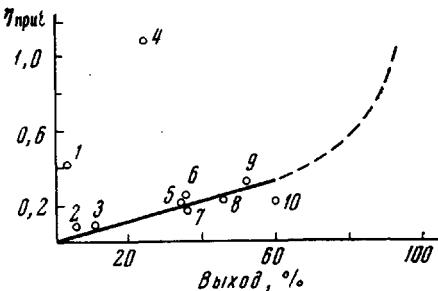


Рис. 8

Рис. 7. Диаграмма характеристическая вязкость — выход полимера для различных систем жидкость — газ:

1 — рис. 5; 2 — рис. 2; 3 — рис. 6; 4 — гексаметилендиамин (вода) — оксалилхлорид (газ) (по данным [11]); варьируемый параметр — концентрация оксалилхлорида в газовой фазе; 5 — гексаметилендиамин (вода) — фосген (газ) (по данным [13]); варьируемый параметр — концентрация диамина в водной фазе; 6 — *n*-фенилендиамин (вода) — оксалилхлорид (газ) (по данным [3]); варьируемый параметр — концентрация диамина в водной фазе; 7 — *n*-фенилендиамин (вода) — фосген (газ) (по данным [11]); варьируемый параметр — температура реакции

Рис. 8. Диаграмма приведенная вязкость — выход полимера для системы гексаметилендиамин (жидкость) — оксалилхлорид (газ) (по данным [14]), варьируемый параметр — жидкая фаза:

1 — диметилформамид; 2 — этанол; 3 — *n*-бутанол; 4 — вода; 5 — дигидриловый эфир; 6 — ксилюл; 7 — диоксан; 8 — нитробензол; 9 — *n*-октан; 10 — хлорбензол

случаи варианта поликонденсации протекают не в кинетическом режиме, а по диффузионно-адсорбционному механизму. Данные диаграмм вязкость — выход подтверждают это.

Диаграммы вязкость — выход для некоторых систем жидкость — газ даны на рис. 5—8. Из этих рисунков видно, что протекание поликонденсации в системах жидкость — газ характеризуется размещением этих кри-

вых в верхнем левом углу диаграммы; т. е. образование высокомолекулярного полимера происходит при малом выходе. Характерно, что для очень реакционноспособных пар (алифатический диамин — оксалилхлорид) (кривые 3 и 4 рис. 7) наблюдается понижение молекулярного веса (вязкости) при увеличении выхода полимера. Это также свидетельствует о том, что в данном случае отсутствует кинетическое протекание процесса. Следовательно, большинство процессов поликонденсации в системах жидкость — газ протекает по диффузионно-адсорбционному механизму.

Ранее было высказано предложение [1], что в особых случаях подача одного из мономеров в газовой фазе может быть лишь удобным способом дозирования мономера, в то время как сам процесс поликонденсации будет протекать в объеме жидкой фазы. Такое дозирование мономера из газовой фазы наиболее характерно для случаев малореакционных пар мономеров и для газов, очень хорошо растворимых в жидкой фазе. Анализ зависимостей

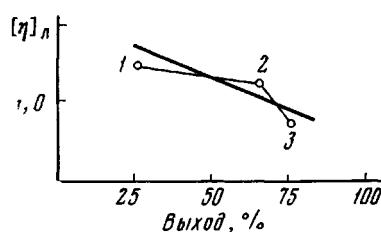


Рис. 9

Рис. 9. Диаграмма логарифмическая вязкость — выход для системы гексаметилендиамин (вода) — дихлорангидрид адипиновой кислоты (CCl_4) (по данным [4], стр 84); варьируемый параметр — соотношение мономеров

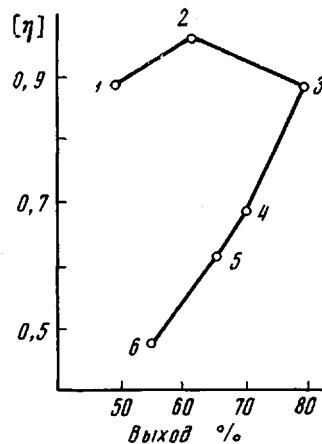


Рис. 10

Рис. 10. Диаграмма характеристическая вязкость — выход полимера для системы гексаметилендиамин (вода) — дихлорангидрид терефталевой кислоты (толуол) (по данным [16]); варьируемый параметр — концентрация $NaOH$ в водной фазе

вязкость — выход показывает, что такие системы действительно существуют (кривая 7, рис. 7 и точки 2, 3, 5—10, рис. 8). Как видно из рис. 7 и 8, кривые вязкость — выход для этих систем резко отличаются от кривых для других систем жидкость — газ: они находятся в левом нижнем углу диаграммы и похожи на кривые для процессов поликонденсации в гомогенных системах. Такие диаграммы вязкость — выход характерны для систем *n*-фенилендиамин (вода) — фосген (газ) и гексаметилендиамин (органическая жидкость) — оксалилхлорид (газ).

Малая скорость реакции между *n*-фенилендиамином и фосгеном и очень большая растворимость оксалилхлорида в органических жидкостях обеспечивают условия для протекания поликонденсации в этих случаях в объеме жидкой фазы, несмотря на дозирование одного из мономеров в газовой фазе. Таким образом, для систем жидкость — газ по диаграммам вязкость — выход можно качественно оценивать местонахождение зоны реакции (объем жидкой фазы или граница раздела фаз).

Системы жидкость — жидкость. Макроскопическая кинетика процессов поликонденсации в системах жидкость — жидкость может быть наиболее разнообразной. Многообразие макрокинетики поликонденсации в таких системах обусловлено разнообразием и широкими пределами их физико-химических характеристик: коэффициентов распределения мономеров, их поверхностной активности, размером капель дисперсной фазы, интенсивностью массообмена и др.

Поэтому при рассмотрении систем жидкость — жидкость следует ожидать наибольшего многообразия диаграмм вязкость — выход. Данные по зависимостям вязкость — выход для систем жидкость — жидкость приведены на рис. 9—11. Из этих рисунков видно, что кривые вязкость — выход для этих систем действительно очень разнообразны. Эти данные отчетливо показывают отсутствие в ряде случаев кинетического механизма процесса: при малом выходе получены полимеры с большой вязкостью. Такой характер кривых вязкость — выход может быть обусловлен диффузионным регулированием процесса поликонденсации в гетерогенных системах.

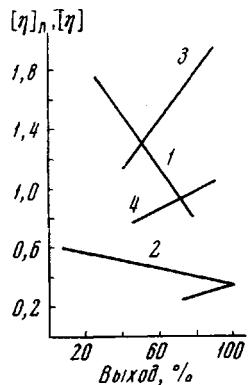


Рис. 11

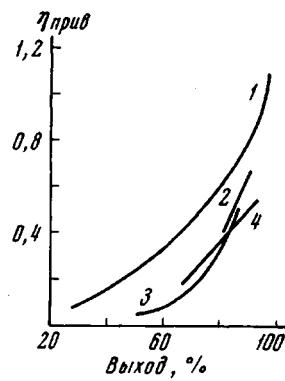


Рис. 12

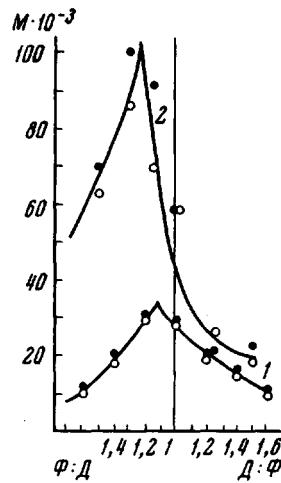


Рис. 13

Рис. 11. Диаграмма вязкость — выход полимера для различных систем жидкость — жидкость: 1 — рис. 9; 2 — этилендиамин солянокислый (вода) — дихлорангидрид терефталевой кислоты (толуол) (по данным [16]); варьируемый параметр — концентрация NaOH в водной фазе; 3 — гексаметилендиамин (вода) — дихлорангидрид себациновой кислоты (CCl_4) (по данным [4], стр. 71); варьируемый параметр — соотношение концентраций мономеров; 4 — гексаметилендиамин (вода) — дихлорангидрид себациновой кислоты (по данным [17]); варьируемый параметр — концентрация диамина

Рис. 12. Диаграмма приведенная вязкость — выход полимера для синтеза полипропилятов:

1 — диоксидифенилпропан (водная щелочь) — дихлорангидрид изофтальевой кислоты (*n*-ксиол) (по данным [18]), варьируемый параметр — количество NaOH; 2 — то же, по данным [19]; варьируемый параметр — концентрация мономеров; 3 — диоксидифенилпропан (водная щелочь) — дихлорангидрид терефталевой кислоты (бензол) (по данным [20]), варьируемый параметр — концентрация NaOH; 4 — система та же (по данным [20]), варьируемый параметр — температура синтеза

Рис. 13. Зависимость молекулярного веса поликарбоната от соотношения мономеров для системы диоксидифенилпропан (D) (водная щелочь) — фосген (Φ) (органическая жидкость) (по данным [21]):

1 — *n*-гептан; 2 — CCl_4 ; темные точки — соотношение мономеров меняли путем изменения объема ($c = \text{const}$); светлые — соотношение мономеров меняли путем изменения концентрации ($V = \text{const}$)

Имеются случаи уменьшения молекулярного веса (вязкости) при увеличении выхода (кривые 1 и 2, рис. 11); это связано с высокой реакционноспособностью применяемых мономеров.

В некоторых случаях, например при значительном изменении концентрации щелочи в водной фазе (рис. 10), кривая вязкость — выход имеет резкий перегиб в точке 3. Причем характер зависимости до этой точки (точки 1—3) и после нее (точка 3) различается качественно. Это позволяет предполагать значительное изменение макроскопического режима процесса в точке 3. Данные рис. 9—11 показывают, что процессы поликонденсации в системах жидкость — жидкость действительно отличаются большим разнообразием, и что многие случаи полиамидирования в системах жидкость — жидкость не протекают в кинетической области.

Интересным и своеобразным случаем поликонденсации в системах жидкость — жидкость является синтез полиарилатов из дихлорангидридов ди-карбоновых кислот и бис-фенолятов.

Диаграммы вязкость — выход для полиарилатов по работам [18—20] приведены на рис. 12, из которого видна интересная особенность процесса их синтеза в системах жидкость — жидкость: высокомолекулярные полимеры получаются лишь при значительных выходах (более 50—60%). Это обстоятельство отличает гетерофазный синтез полиарилатов от гетерофазного полiamидирования: по характеру кривых вязкость — выход и их расположению гетерофазный синтез полиарилатов качественно похож на поликонденсацию в гомогенных системах. Имеются иные данные, подтверждающие этот вывод. Так, в работе [21] показано, что зависимость молекулярного веса аналогичного полимера — поликарбоната — от соотношения мономеров практически одинакова при варьировании этого соотношения путем изменения как объемов фаз, так и концентраций мономеров (рис. 13). Ранее [1] было показано, что такое совпадение может быть лишь в случае протекания реакции в объеме одной из фаз. Кроме того, на кинетический характер процесса синтеза полиарилатов указывает значительное время завершения реакции: по данным [20] молекулярный вес полиарилатов увеличивается в течение 10 мин. Это время, безусловно, больше времени массопереноса, обычно сопровождающего процессы получения полимеров в системах жидкость — жидкость. Указанное противоречие наличие особенностей, характерных для кинетических случаев поликонденсации, и наряду с этим ярко выраженная гетерогенность системы — заставляет предположить особый механизм образования полиарилатов в системах жидкость — жидкость. Согласно терминологии, принятой в макроскопической кинетики, это так называемая внешняя кинетическая область: реакция полиэтерификации протекает на границе раздела фаз и лимитируется скоростью химического взаимодействия. Массоперенос мономеров в объем фаз отсутствует вследствие практически нулевых коэффициентов распределения мономеров.

Данные по синтезу полиарилатов в системах жидкость — жидкость еще раз подтверждают вывод о большом многообразии макроскопической кинетики процессов поликонденсации в таких системах.

Заключение. Анализ имеющихся в литературе данных путем предлагаемого способа позволяет сделать, кроме частных выводов, приведенных выше, ряд общих заключений относительно особенностей макроскопической кинетики процессов поликонденсации в различных системах.

Процессы поликонденсации очень многообразны по своей макроскопической кинетике. Особенno разнообразен может быть макроскопический механизм процессов поликонденсации в гетерогенных системах. Этот вывод находится в полном согласии с выводами общей макрокинетики химических реакций. Так, в [22] указывается, что даже для низкомолекулярных соединений, реагирующих в двухфазной системе жидкость — жидкость, существуют четыре основных области протекания процесса: 1 — внутренняя кинетическая область; 2 — внешняя кинетическая область; 3 — внутренняя диффузионная область; 4 — внешняя диффузионная область. Кроме этого могут иметь место промежуточные случаи.

Очевидно, что макроскопическая кинетика процессов поликонденсации может быть осложнена такими факторами как выпадение полимера из реакционной среды, адсорбционными явлениями и другими. И, следовательно, она является более сложной, чем в случае обычных химических реакций в двухфазных системах. В различных макрокинетических режимах влияние таких факторов как температура, концентрация и соотношение мономеров, объем и дисперсность фаз и других будет различным. Следовательно, для каждой макрокинетической области протекания процессов поликонденсации будут свои условия синтеза наиболее высокомолекулярного полимера.

Из вышеприведенных данных следует важный вывод о том, что далеко не все процессы поликонденсации, проводимые в гетерогенных системах, протекают на границе раздела фаз, и, следовательно, могут быть отнесены к межфазной поликонденсации. Даже при неполном анализе литературных данных обнаружен ряд случаев, когда поликонденсация в гетерогенных системах жидкость — жидкость протекает так же как в растворе, т. е. полностью в объеме одной из фаз (органической) гетерогенной системы. Таким образом, анализ кривых вязкость (молекулярный вес) полимера — выход является простейшим способом качественной оценки макроскопических режимов процессов поликонденсации. Этот способ весьма доступен: он требует лишь определения выхода и вязкости полимера в сериях опытов с варьированием условий проведения процесса (концентрации мономеров, их соотношения, температуры, количества добавок и т. д.). Способ дает возможность найти макроскопическую область протекания процесса, оценить возможность изменения макрокинетического режима процесса при изменении условий синтеза, оценить качество проведенного эксперимента.

Выводы

- Предложен простой способ оценки элементов макроскопической кинетики процессов поликонденсации, основанный на анализе кривых вязкость — выход полимера в серии опытов.
- На основе анализа литературных данных предлагаемым способом высказаны соображения относительно особенностей макроскопической кинетики процессов поликонденсации в различных системах.

Научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
18 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов. Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
- И. П. Лосев и др., Высокомолек. соед., 5, 57, 1963.
- Л. Б. Соколов и др., Высокомолек. соед., 4, 1817, 1962.
- P. W. Morgan, *Condensation Polymers by Interfacial and Low Temperature Methods*, New-York — Interscience, 1965.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН ССРР, 158, 1139, 1964.
- Александру, Даскалу, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 226.
- В. М. Савинов и др., Авт. свид. 184441, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 45.
- Н. Г. Магк, S. M. Atlas, N. Ogata, J. Polymer Sci., 60, 49, 1962.
- О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A10, 278, 1968.
- S. Rogejko, L. Makagik, K. Dobresz, *Polymer*, 10, 19, 1965.
- Л. В. Турецкий, Диссертация, 1963.
- Л. Б. Соколов и др., Высокомолек. соед., 3, 1369, 1961.
- Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 6, 346, 1964.
- Л. Б. Соколов, А. С. Астахова, Высокомолек. соед., 5, 176, 1963.
- Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 7, 1997, 1965.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 481, 1960.
- С. С. Николаева, Диссертация, 1961.
- В. Б. Коршак и др., Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
- В. Б. Коршак и др., Высокомолек. соед., 2, 61, 1960.
- И. П. Лосев, О. В. Смирнова и др., Высокомолек. соед., 2, 1657, 1960.
- О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, Высокомолек. соед., 6, 459, 1964.
- Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд-во «Наука», 1967.

ESTIMATION OF RELATIVE ROLE OF KINETIC AND DIFFUSION FACTORS IN POLYCONDENSATION

L. B. Sokolov

Summary

Method of estimation of macroscopic kinetic features at polycondensation based on the experimental dependences of the polymer viscosity versus yield has been proposed. Using the proposed method, 29 reaction systems (mainly polyamidation) have been analysed. It has been shown versatility of macroscopic kinetics of irreversible polycondensation especially in heterogeneous systems. Ideas about limiting stage and reaction zone in different systems of polycondensation have been formulated.