

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXX

1961 г.

Вып. 5

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	593
II. Механизм межфазной поликонденсации	594
1. Начало роста цепи макромолекулы	594
2. Рост цепи макромолекулы	596
3. Остановка роста или обрыв цепи макромолекулы	598
III. Кинетика и основные закономерности	599
1. Влияние температуры	599
2. Влияние продолжительности реакции	601
3. Влияние избытка одного из компонентов	601
4. Влияние монофункциональных добавок	602
5. Влияние концентрации реагирующих веществ	604
6. Влияние вещества, связывающего кислоту	605
7. Влияние эмульгаторов	606
8. Влияние природы растворителя	607
IV. Сопоставление равновесной и межфазной поликонденсации	608
V. Способы проведения межфазной поликонденсации	610
1. Получение полимеров при перемешивании	611
2. Получение полимеров без перемешивания	611
3. Аппаратурное оформление межфазной поликонденсации	613
VI. Высокомолекулярные соединения, полученные методом межфазной поликонденсации	613
1. Полиамиды	613
2. Полимеры типа A — B	615
3. Полисульфонамиды	616
4. Полиуретаны	617
5. Полимочевины	618
6. Полиэфиры	619
7. Смешанные полиамиды	620
8. Смешанные полиэфиры	621
9. Смешанные полиамидоэфиры	622
10. Смешанные полиамидоуретаны	622
11. Координационные полимеры	622
VII. Заключение	623

I. ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсация представляет собой важный метод получения разнообразных высокомолекулярных соединений. При помощи этой реакции получаются различные как гетероцепные (полиамиды, полиэфиры, полипептиды, полиангидриды, полисульфиды, полисилоксаны и др.), так и карбоцепные (полиметилены, полиариленалкилы, фенолформальдегидные смолы и др.) соединения.

До последнего времени поликонденсацию проводили, главным образом, как равновесный процесс, т. е. в условиях обратимого взаимодействия образующегося полимера с исходными веществами и низкомолекулярными продуктами реакции². Такую равновесную поликонденсацию проводили обычно в гомогенной среде, т. е. в достаточно высококипящем растворителе или в расплаве полимера и мономеров.

Закономерности равновесной поликонденсации были подробно исследованы и освещены в различных обзорах и монографиях¹⁻⁶. Значитель-

но менее исследован процесс поликонденсации в условиях, исключающих обратимые реакции, когда весь процесс имеет характер необратимого, неравновесного превращения. Подобный случай поликонденсации предложено обозначать⁷ как «неравновесная поликонденсация». Случаев неравновесной поликонденсации известно еще не очень много. К их числу принадлежит образование полиаминотриазолов при поликонденсации дикарбоновых кислот с гидразином⁸, а также образование полиамидов и полиэфиров при межфазной поликонденсации дохлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или дифенолами^{9, 10}. Этим путем был получен ряд полиамидов и полиэфиров.

Процесс поликонденсации дихлорангидридов с диаминами или дифенолами проводят на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, как например, воды и углеводорода или галоидопроизводного углеводорода. Такая поликонденсация получила название межфазной или поликонденсации на границе раздела фаз^{9, 10}.

Межфазная поликонденсация открыла новые возможности для синтеза полимеров и поэтому сразу же привлекла внимание исследователей. За короткий промежуток времени появилось большое количество работ, освещающих закономерности межфазной поликонденсации и ее применение для синтеза различных высокомолекулярных соединений.

Метод поликонденсации на границе раздела фаз основан на использовании широко известной реакции бензоилирования по Шоттен — Бауману¹¹. Получение полимеров из дигалоидангидрида дикарбоновой кислоты и другого бифункционального соединения (диамина, диамида, дифенола и т. п.) известно уже давно. Так, Михлером и Циммерманом¹² впервые было найдено в 1881 г., что при взаимодействии *m*-фенилендиамина с фосгеном в растворе хлороформа образуется полиамид. Несколько позже Айнхорн¹³ описал способ получения полиэфиров при перемешивании 20%-ного толуольного раствора фосгена с водно-щелочным раствором бифенола (гидрохинона, резорцина, пирокатехина). Этот метод получения полимеров и представляет собой, в сущности, то, что в настоящее время называют методом межфазной поликонденсации. Однако работа Айнхорна была забыта, и только в последнее время этот метод снова привлек внимание ученых. Выяснилось, что межфазная поликонденсация открывает новые возможности синтеза высокомолекулярных соединений, сильно расширяя круг пригодных мономеров и давая возможность использовать для получения полимеров высокоплавкие, а также нестойкие мономеры, и является новым крупным шагом в развитии учения о полиреакциях. Поэтому мы сочли целесообразным рассмотреть и обобщить имеющиеся по этому вопросу литературные данные, что и является целью данного обзора.

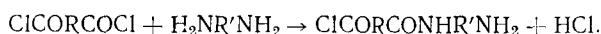
II. МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Макромолекула полимера, образующегося при межфазной поликонденсации, как и в других случаях, в процессе своего формирования проходит через три различных этапа³: 1) начало роста цепи макромолекулы; 2) рост цепи макромолекулы; 3) остановка роста цепи макромолекулы или обрыв ее.

В каждом из этих этапов имеется своеобразие, отличающее их как от соответствующих этапов в процессе полимеризации, так и в процессе равновесной поликонденсации.

1. НАЧАЛО РОСТА ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

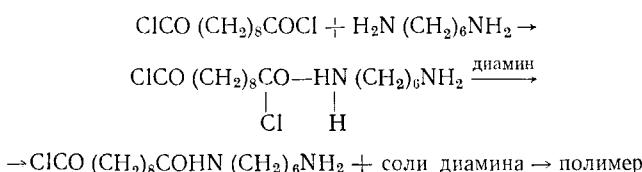
Начало роста цепи макромолекулы происходит в результате взаимодействия дихлорангидрида с диамином или дифенолом:



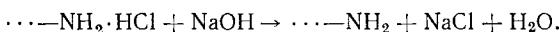
На этом этапе реакции, если он происходит на начальной стадии процесса, когда еще нет пленки полимера на границе раздела, образование полимера происходит на границе раздела или сдвигается глубже в ту фазу, которая лучше растворяет исходные вещества. Обычно это бывает углеводородная фаза.

Ацилирование в гомогенной среде¹⁴⁻¹⁷ аминов как алифатических, так и ароматических, а также ацилирование спиртов и фенолов протекает по механизму нуклеофильного замещения и является достаточно хорошо изученной реакцией.

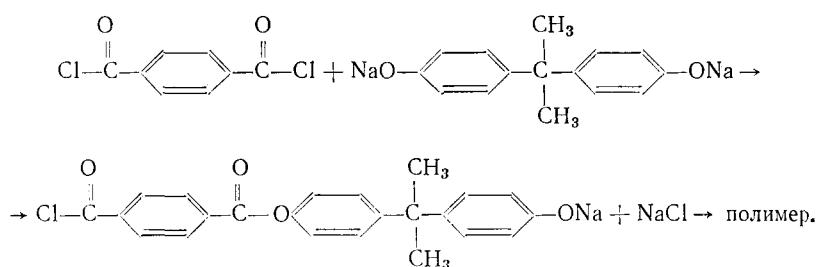
Морган и Кволек^{10, 18} считают, что межфазная поликонденсация, например, образование полиамида протекает по следующему уравнению¹⁸:



При этом образуется протонированный амид, из которого протон легко удаляется под действием основания. Акцептором протона также может являться аминогруппа в молекуле диамина и на конце олигомерной цепи. Вода также может служить носителем протона. Протонированная аминогруппа может быть легко регенерирована в свободную аминогруппу в водной фазе при соприкосновении с неорганическим основанием.



Образование полиэфиров^{10, 18 19} методом межфазной поликонденсации отличается рядом особенностей от получения полиамидов. Так, реакция между дифенолами и галоидангиридами двухосновных кислот при комнатной температуре идет очень медленно, если фенол не присутствует в виде иона фенолята. Морган¹⁰ полагает, что реакция получения полиэфиров из дигалоидангиридов кислот с дифенолами проходит путем нуклеофильной атаки феноксида на хлорангидрид двухосновной кислоты, что может быть изображено следующим уравнением:



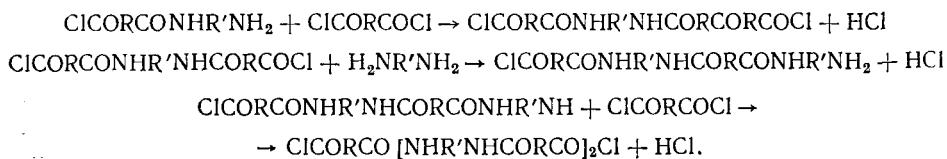
Характерная особенность реакции межфазной поликонденсации — ее гетерогенность, наличие в сфере реакции двух несмешивающихся растворов реагирующих веществ. При соприкосновении растворов двух исходных реагентов, каждый из реагентов, а также каждый из растворителей, стремится к перемещению в направлении, противоположном друг другу. Так, диамин стремится из водной фазы перейти в органическую фазу, в то время как хлорангидрид дикарбоновой кислоты стремится перейти в водную фазу. Диамин хорошо растворяется почти во всех применяемых органических растворителях (коэффициент распределения диамина в применяемых системах растворителей $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{C}$ растворитель

колеблется от 400 до 1)¹⁸, а хлорангидрид кислоты в большинстве случаев почти нерастворим в водной фазе. Очевидно, образование полимеров происходит в органической фазе вблизи границы раздела взаимонесмещающихся растворителей. Этот вывод следует из ряда косвенных данных, например, реакций монофункциональных соединений в системах «вода — органический растворитель», а также из непосредственных наблюдений за характером образования полимерной пленки при межфазной поликонденсации^{10, 18}.

Морган^{10, 18} считает, что поликонденсация начинается с того, что диамин соприкасается в органической фазе с хлорангидридом кислоты, концентрация которого значительно превышает концентрацию диамина и, по-видимому, диамин ацилируется на обоих концах, образуя олигомеры.

2. РОСТ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Рост цепи происходит в результате взаимодействия образовавшихся олигомеров с исходными веществами:



При этом, в зависимости от того, в какой фазе протекает реакция, концевые группы полимера будут принадлежать тому исходному веществу, в котором протекает реакция.

Поскольку реакция идет, по-видимому, чаще в углеводородной фазе, то и концевые группы в этом случае будут хлорангидридные, т. е. полимер будет иметь строение:
 $\text{CICORCO}[\text{NHR}'\text{NHCORCO}]_x\text{Cl}.$

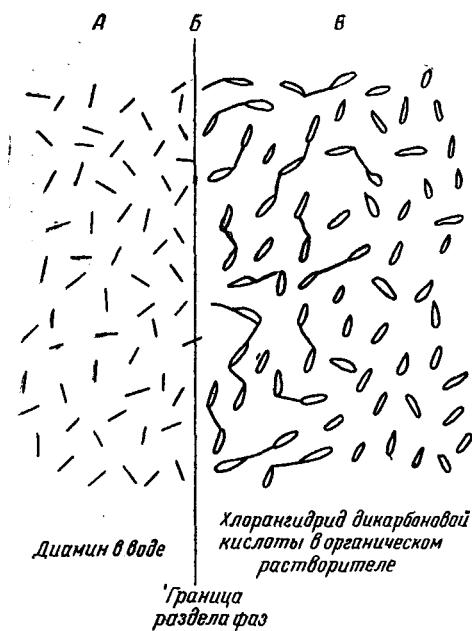


Рис. 1. Схема первичного взаимодействия реагентов при проведении межфазного полииамирования^{10, 18}

регенерируются свободные аминогруппы снятием протона неорганическим основанием, а также диффузия олигомеров со свободными аминогруппами наряду с диаминами, в органическую фазу. Диффузия же полимерных цепей является сравнительно медленной. После образова-

Последующие количества диамина, которые диффундируют в органическую фазу, сталкиваются со слоем, состоящим из олигомеров, имеющих хлорангидридные концевые группы, и с хлорангидридом дикарбоновой кислоты (рис. 1). Реакция протекает путем необратимого сочетания олигомеров с диамином. Концентрация и размеры олигомеров возрастают до образования пленки высокополимера. Таким образом полимер образуется, очевидно, в результате реакции диамина с олигомером, а не с новой молекулой хлорангидрида.

В течение этого быстрого периода реакции, вероятно, возможна также диффузия олигомеров с протонированными аминогруппами из органической фазы в водную, где

ния пленки высокополимера диффузия реагентов через пленку не прекращается, а лишь замедляется, что можно видеть из диаграммы роста пленки во времени (см. рис. 2).

Имеются и другие представления о месте протекания межфазной поликонденсации. Так, Соколов и Круглова²⁰ считают, что реакция происходит не в водной и не в органической фазах, а в самой полимерной пленке.

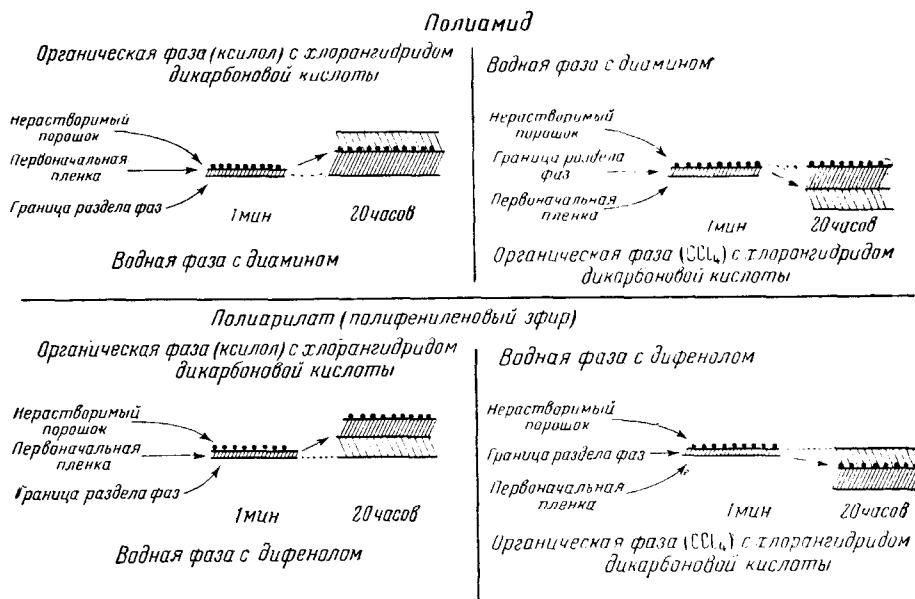


Рис. 2. Схемы роста полимерной пленки (полиамида и полиэфира) на границе раздела двух фаз¹⁸

Межфазная поликонденсация в случае полиэтерификации проходит несколько иначе, так как в этом случае в реакцию берутся исходные продукты, несколько отличные по своим свойствам от исходных продуктов, применяемых при полиамидировании. Плохая растворимость диленолятов в органической фазе^{10, 18}, а хлорангидрида дикарбоновой кислоты — в водной фазе, обуславливают иной механизм межфазной полиэтерификации, в сравнении с механизмом полиамидирования.

Некоторые авторы^{10, 18} полагают, что при получении полиэфиров методом межфазной поликонденсации пленка первоначально образуется в органической фазе, но дальнейшее наращивание пленки происходит со стороны водной фазы (рис. 2). Этот механизм находится в соответствии с исследованиями Эриксона¹⁹, который нашел, что полифениленовые эфиры лучше всего получать в быстро перемешиваемой системе растворителей, содержащих детергенты, что создает большую поверхность реакции. Поэтому в контакте с поверхностью раздела удерживается наибольшее возможное количество полимера, а хлорангидрид встречает наименьшее препятствие для прохождения в зону реакции^{10, 18}. Так как хлорангидриды должны реагировать на поверхности фаз и быть в зоне с высокой концентрацией ионов, то трудно гидролизуемые хлорангидриды ароматических кислот дают более высокомолекулярные полимеры, чем алифатические легко гидролизуемые хлорангидриды^{10, 18, 19}. Реакция полиэтерификации на границе раздела двух несмешивающихся фаз

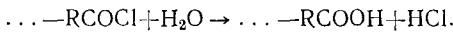
значительно ускоряется в присутствии катализаторов, таких как четвертичные аммониевые соли и основания, что, по-видимому, связано с образованием фенолятов, растворимых в органической фазе^{21, 22}.

Следует также отметить, что при межфазной полизефикиации неорганическое основание, содержащееся в водной фазе, не только связывает кислоту, выделяющуюся в ходе реакции, но также участвует в образовании фенолятов, при взаимодействии которых с галоидангидридами дикарбоновых кислот и образуются полиефиры.

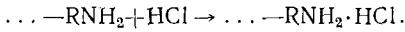
3. ОСТАНОВКА РОСТА ИЛИ ОБРЫВ ЦЕПИ МИКРОМОЛЕКУЛЫ

Прекращение по тем или иным причинам роста цепи определяет величину молекулярного веса полученного полимера, поэтому этот этап очень важен. В случае межфазной поликонденсации прекращение роста цепи может происходить по следующим причинам:

1. В результате гидролиза концевых хлорангидридов групп:



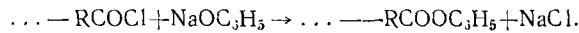
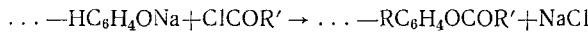
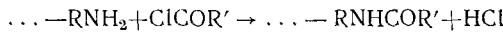
2. В результате связывания кислотой концевых аминогрупп:



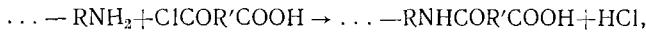
3. В результате превращения фенолятов в фенолы:



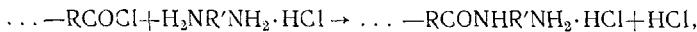
4. В результате реакции концевой группы с монофункциональным соединением:



В числе монофункциональных соединений, вероятно, может фигурировать также и частично омыленный хлорангидрид:



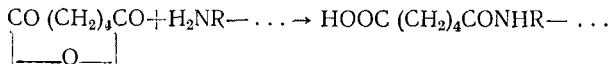
а также основная соль диамина:



или неполный фенолят дифенола:



5. Среди примесей к хлорангидриду адипиновой кислоты может находиться ее ангидрид, который будет обрывать цепь по реакции:



6. Наряду с указанными выше реакциями обрыва цепи может происходить остановка роста цепи, которая возможна в результате затруднения поступления исходных мономеров через образовавшуюся пленку полимера, вследствие чего полимерные молекулы заканчиваются одинаковыми группами:



Эти макромолекулы не способны реагировать с исходными веществами аналогичной их концевым группам химической природы, т. е. с теми, в среде которых они находятся. Точно также по этой причине они не могут реагировать и друг с другом.

III. КИНЕТИКА И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Изучение кинетики межфазной поликонденсации связано со специфическими трудностями, так как процесс протекает при высоких скоростях реакции. Количество диамина или дифенолята, переносимого в органическую фазу, характеризует скорость реакции при любых концентрациях реагентов, поэтому скорость реакции в конечном счете определяется скоростью диффузии мономеров из одной фазы в другую^{10, 18}. Абсолютные скорости реакции алифатических хлорангидридов с первичными диаминами очень велики и имеют в гомогенном растворе величины порядка 10^2 — 10^4 мол.⁻¹ сек.⁻¹, т. е. такие же, как скорость роста цепей макромолекул при радикальной полимеризации винильных соединений¹⁸. Скорость реакции межфазной поликонденсации значительно выше скорости смешения реагирующих веществ.

Морган и Кволек¹⁸ определили, что при образовании поллаамидов в системе вода — хлороформ константа скорости реакции = 570 мол.⁻¹ сек.⁻¹.

Файнберг и Михайлов²³ разработали методику изучения кинетики межфазной поликонденсации, основанную на измерении электропроводности водной фазы (раствора диамина).

Энтелис и сотр.²⁴ считают, что можно использовать для исследования кинетики этой реакции хемилюминесценцию, обнаруженную ими при проведении конденсации между толуольным раствором хлорангидрида адипиновой кислоты и водным раствором гексаметилендиамина.

При помощи межфазной поликонденсации удается получать полимеры с большими молекулярными весами, чем это до сих пор удавалось получить, используя другие методы поликонденсации. Коникс²¹ получил полифениловые эфиры со средним молекулярным весом 250 000. Шнелль²² сообщил, что им были получены поликарбонаты с молекулярным весом до 200 000, а Уиттбекер и Морган¹⁰ описали полиуретаны с молекулярным весом до 1 000 000.

На выход и величину молекулярного веса полимеров, получаемых методом межфазной поликонденсации, большое влияние оказывают температура и продолжительность реакции, наличие избытка исходных веществ, их концентрация, наличие эмульгаторов и другие факторы.

I. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Характерная особенность межфазной поликонденсации состоит в том, что она протекает при относительно низких температурах. Влияние температуры реакции на молекулярный вес и выход полииамида было исследовано Коршаком, Фрунзе, Курашевым и Алиевским²⁵ (см. рис. 3). Та же зависимость в случае полиэфиров, по данным Коршака, Виноградовой и Лебедевой²⁶, показана на рис. 4. Как видно из рис. 3 и 4, повышение температуры реакции приводит к снижению молекулярного веса полимеров. Очевидно, это явление связано с увеличением скорости гидролиза хлорангидридов дикарбоновых кислот при повышении температуры реакций, что приводит к обрыву цепи. Коршак, Фрунзе, Виноградова, Курашев и Лебедева²⁷ исследовали влияние температуры на скорость гидролиза хлорангидридов дикарбоновых кислот и нашли, что она увеличивается с ростом температуры, как это показано на рис. 5. Так же должна увеличиваться скорость гидролиза и концевых хлорангидридных групп у растущей макромолекулы, в результате чего на концах цепи воз-

никают неактивные в данной реакции карбоксильные группы, как это показано на следующей схеме:

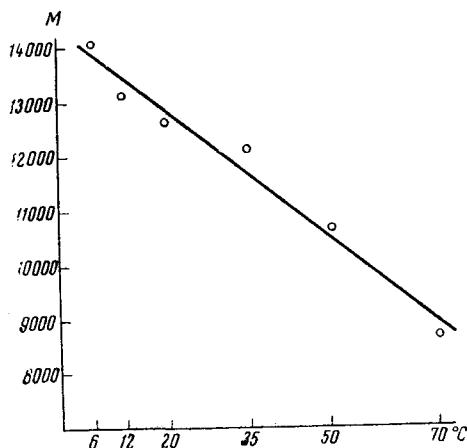
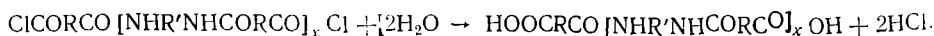


Рис. 3. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида, полученного межфазной поликонденсацией, в зависимости от температуры реакции²⁵

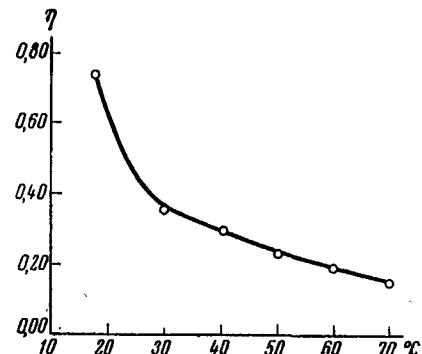
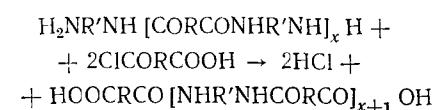
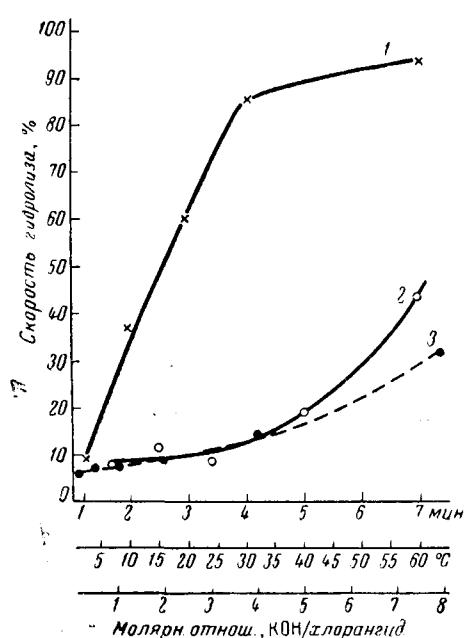


Рис. 4. Изменение приведенной вязкости полиэфира, полученного межфазной поликонденсацией из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана, в зависимости от температуры реакции²⁶

Наряду с этим не исключена возможность обрыва цепи в результате образования монохлорангидрида взятой дикарбоновой кислоты:



Однако повышение температуры реакции на границе раздела в пределах от 20 и 70° незначительно влияет на выход полимера²⁶. Аналогичные результаты получили Сандей, Мэрфи и Спик²⁸ при исследовании реакции образования полисульфонамидов.

Рис. 5. Изменение скорости гидролиза хлорангидрида адипиновой кислоты в бензole при концентрации 0,15 моль/л в зависимости от: 1 — времени гидролиза при 25°; 2 — температуры реакции (в течение 1 мин.); 3 — от количества едкого кали (в течение 1 мин. при 25°)

При —40°, как показал Мага²⁹, можно получить полимеры с высокими молекулярными весами.

2. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИИ

Так как поликонденсация на границе раздела фаз протекает при высоких скоростях, то образование полимера происходит в весьма короткий промежуток времени (2—10 мин).

В ряде работ было исследовано влияние продолжительности реакции на выход и молекулярный вес полимеров^{25,26} и показано, что увеличение продолжительности реакции свыше ~10 минут не приводит к повышению выхода и молекулярного веса полимеров. В табл. 1 приведены результаты, полученные Коршаком, Фрунзе, Курашевым и Алиевским²⁵.

Как видно из табл. 1, основная масса полимера образуется в первые минуты реакции. Молекулярный вес также не изменяется с увеличением продолжительности процесса. Существенное влияние оказывает скорость перемешивания реакционной массы. С ее увеличением возрастает выход и молекулярный вес полимера^{25,26,29}. Влияние скорости перемешивания изучали также Акутин и Родивилова³¹.

3. ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ

Как известно, для образования полимеров высокого молекулярного веса при проведении реакции в расплаве необходимо соблюдать эквимолярное соотношение исходных реагентов. Наличие избытка одного из реагентов, как показали Коршак с сотрудниками, приводит к резкому снижению молекулярного веса полимера^{32—35}.

Однако при проведении поликонденсации на границе раздела двух фаз, как указывает ряд авторов^{7,25,29,36}, соотношение исходных реа-

ТАБЛИЦА 1

Влияние времени и интенсивности перемешивания на молекулярный вес и выход полиамида

(концентрация реагирующих веществ 0,15 мол/л)

Время перемешивания, мин.	Выход, %	Вязкость 0,5% раствора в крезоле	Молекулярный вес
Быстрое перемешивание, ~7500 об/мин			
0,5	34	0,71	19 000
1,0	45	0,69	18 500
1,5	42	0,71	19 000
3,0	49	0,68	18 700
6,0	46	0,72	19 200
12,0	43	0,73	19 700
Медленное перемешивание, ~1000 об/мин			
3,0	25	0,46	12 500
10,0	32	0,53	14 300
12,0	33	0,46	12 500
90,0	33	0,49	13 200

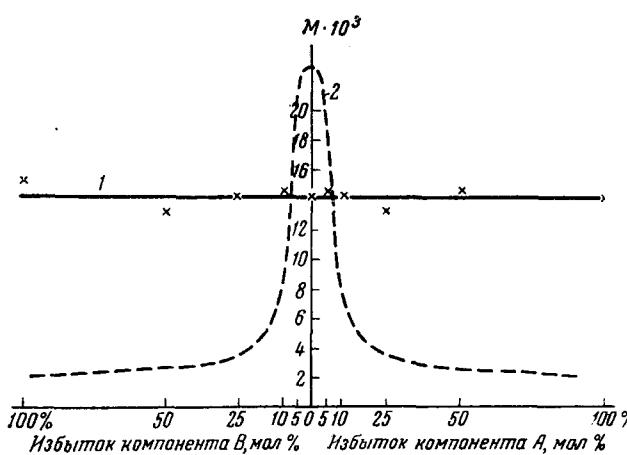


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса полигексаметилендиамида от избытка исходных компонентов:

1 — в межфазной поликонденсации (неравновесной); 2 — в равновесной поликонденсации (в расплаве); А — в зависимости от избытка гексаметилендиамина и Б — адипиновой кислоты⁷

гентов почти во всех случаях, за исключением полиэфиров^{26,38}, не оказывает влияния на молекулярный вес образующихся полимеров. Так, например, при получении полиамидов^{7,25,29}, полисульфонамидов³⁶, полимочевин³⁷, избыток любого из компонентов реакции, составляющий до 100—300 мол. %, не приводит к снижению молекулярного веса получаемых полимеров. На рис. 6 показаны результаты, полученные Коршаком, Фрунзе, Курашевым и Алыбиной⁷.

В противоположность этому, при получении полиэфиров^{26, 38}, избыток одного из компонентов реакции приводит к понижению молекулярного веса. На рис. 7 показаны данные, полученные Коршаком, Виноградовой и Лебедевой³⁸. Такое различие влияния избытка компонентов реакции на величину молекулярного веса при получении различных классов поликонденсационных полимеров, очевидно, связано с природой реагирующих веществ, а также с механизмом образования этих высокомолекулярных соединений.

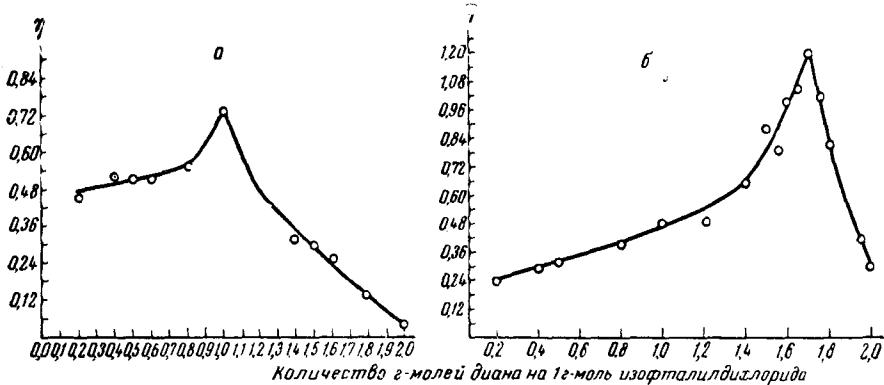


Рис. 7. Изменение приведенной вязкости полиэфира, полученного межфазной поликонденсацией из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана: *а* — при соотношении диан/едкий натр = $1/2$; *б* — при соотношении хлорангидрид изофталевой кислоты/едкий натр = $1/4$ ³⁸

Отсутствие влияния избытка исходных веществ на молекулярный вес образующегося полиамида связано с тем, что благодаря высокой скорости взаимодействия исходных веществ величина молекулярного веса определяется кинетическими факторами и, особенно, скоростью диффузии мономеров через образующуюся пленку полимера. Поэтому реакции обрыва цепи являются основным фактором, определяющим молекулярный вес полиамида.

При получении полиэфиров образования пленки не происходит, и поэтому наличие избытка одного из исходных веществ оказывает влияние на величину молекулярного веса полиэфира, так как в этом случае процесс протекает с высокими степенями превращения и поэтому имеющийся избыток может блокировать концевые группы полимера и прекратить его рост.

4. ВЛИЯНИЕ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК

Известно, что при проведении равновесной поликонденсации в присутствии монофункциональных добавок происходит образование полимеров с более низкими молекулярными весами, чем без таких добавок^{39—42}. Это связано с деструкцией полимера под действием таких добавок, а также с остановкой роста цепи макромолекулы за счет блокирования концевых функциональных групп полимера. Монофункциональные соединения также приводят к понижению молекулярного веса полимеров, получаемых по методу межфазной поликонденсации^{7, 38}.

Коршак, Фрунзе, Курашев и Алыбина⁷ показали, что при получении полиамидов происходит понижение молекулярного веса образующегося полимера, если в реакционную смесь добавлять монофункциональные вещества той же химической природы, что и исходные. На рис. 8 показано влияние различных количеств хлорангидрида масляной кислоты на молекулярный вес полиамида. На рис. 9 показано как влияет прибавление различных количеств бутиламина.

Коршак, Виноградова и Лебедева³⁸ показали, что прибавление бензоилхлорида или фенола при получении полиэфиров путем межфазной поликонденсации также приводит к понижению молекулярного веса

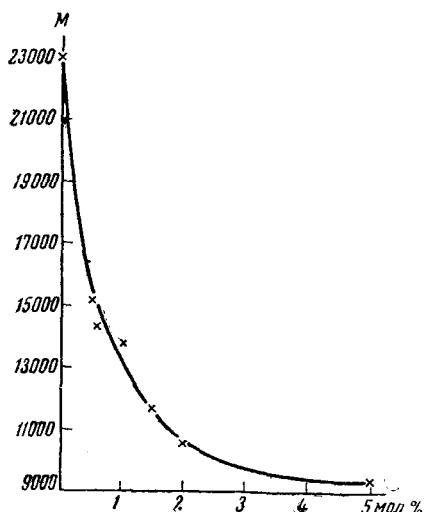


Рис. 8. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида в зависимости от добавления различных количеств хлорангидрида масляной кислоты (абсцисса). Полимер получен при вытягивании из раствора.⁷

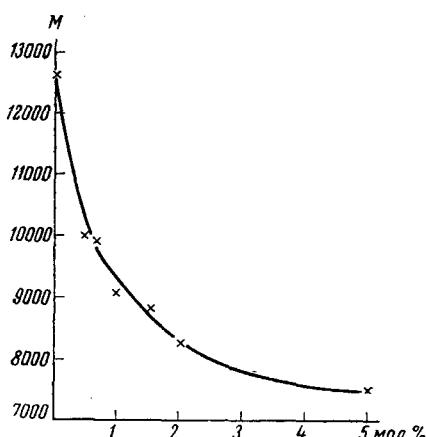


Рис. 9. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида в зависимости от добавления различных количеств бутиламина (абсцисса). Полимер получен при перемешивании растворов исходных реагентов.⁷

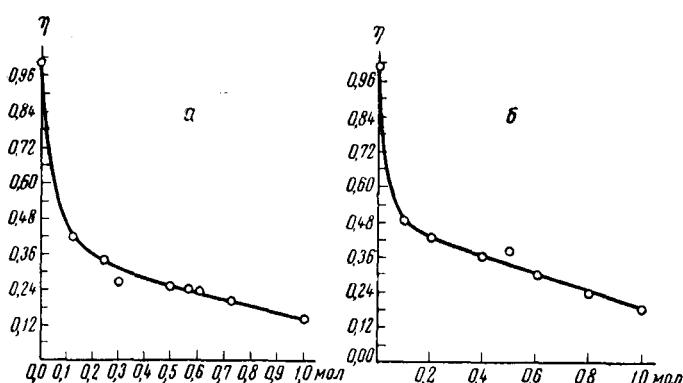
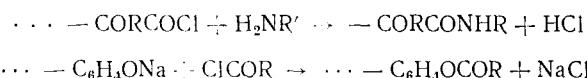


Рис. 10. Изменение приведенной вязкости полиэфира, полученного межфазной поликонденсацией из хлорангидрида изофтальевой кислоты и диана, в зависимости от добавления различных количеств: а — хлористого бензоила; б — фенола.³⁸

образующихся полиэфиров, как это показано на рис. 10. Подобное влияние монофункциональных добавок объясняется тем, что они реагируют с концевыми группами растущей макромолекулы и образуют нереакционноспособные концевые группы, приводя к обрыву цепи:

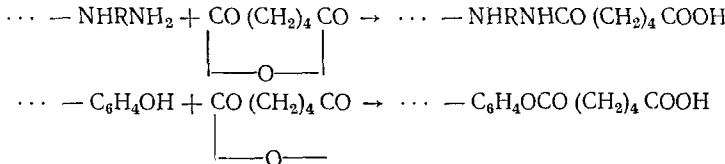


При получении полисульфонамидов, полимочевин, полиуретанов и других полимеров наблюдается такая же картина. Из этого следует, что для получения полимеров с высокими молекулярными весами методом межфазной поликонденсации на границе раздела фаз исходные реагенты не должны содержать примесей монофункциональных соединений, способных реагировать с одним из исходных реагентов при получении полимеров. Поэтому патентные данные о том, что чистота исходных реагентов не влияет на свойства получаемого полимера нужно считать неправильными.

Михайлов, Майборода и Николаева⁴³ показали (см. рис. 11), что молекулярный вес полигексаметиленсебацинамида сильно зависит от чистоты исходного хлорангидрида себациновой кислоты. Как видно из рис. 11, уже 2% примесей в хлорангидриде себациновой кислоты приводят к снижению молекулярного веса полимера почти в 3 раза. При получении полисульфонамидов чистота исходного дисульфохлорангидрида также оказывает влияние на выход и молекулярный вес полимера²⁸. Среди примесей, понижающих молекулярный вес полимера, получаемого с применением хлорангидридов кислот, следует отметить ангидриды дикарбоновых кислот. Последние довольно

Рис. 11. Изменение удельной вязкости полигексаметиленсебацинамида, в зависимости от чистоты дихлорангидрида себациновой кислоты (абсцисса)⁴³

трудно отделить от хлорангидридов ввиду близости точек кипения. Ангидриды вредны тем, что реагируя с растущей цепью, они обрывают ее, образуя неактивные концевые группы:

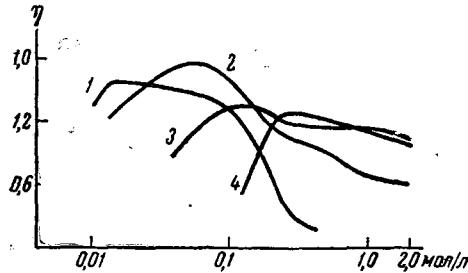


Возможны и другие реакционноспособные примеси к исходным веществам. Отсюда следует, что требование необходимости максимальной чистоты исходных реагентов, применяемых в равновесной поликонденсации, в равной мере относится и к межфазной поликонденсации.

5. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Концентрация реагирующих веществ играет существенную роль. Межфазную поликонденсацию можно осуществить и с полным исключ-

Рис. 12. Изменение характеристической вязкости полигексаметиленсебацинамида в зависимости от концентрации реагирующих веществ. Концентрация диамина в мол/л: 1 — 0,1; 2 — 0,4; 3 — 0,8; 4 — 1,4¹⁸. По оси абсцисс — концентрация хлорангидрида себациновой кислоты в четыреххлористом углероде



чением одного из растворителей, т. е. концентрация одного из реагентов реакции (жидкого) может быть 100%-ной^{29, 30, 36, 37}. Но для получения каждого полимера, как видно из ряда работ (см. рис. 12, 13, 14, 15), существует своя строго определенная зависимость между молекуляр-

ным весом, выходом полимера и концентрацией реагирующих веществ^{10, 18, 25, 26}. На приведенных рисунках показано, что во всех случаях наибольшему молекулярному весу соответствует строго определенная концентрация реагирующих веществ. Интересно, что выход по-

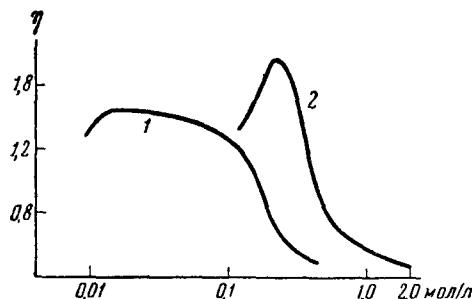


Рис. 13. Изменение характеристической вязкости полигексаметиленсебацинамида в зависимости от концентрации реагирующих веществ в отсутствие (1) и в присутствии (2) эмульгатора. Концентрация диамина 0,1 моль/л. По оси абсцисс то же, что и на рис. 12.

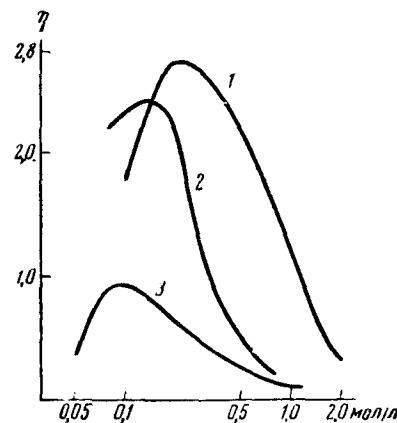
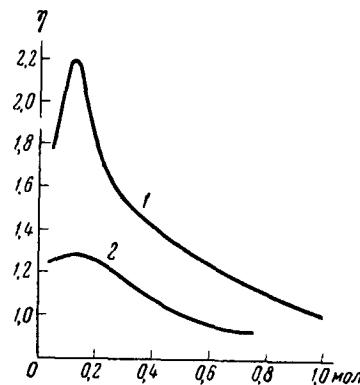


Рис. 14. Изменение характеристической вязкости полиамидов, полученных межфазной поликонденсацией, в зависимости от концентрации хлорангидридов дикарбоновых кислот; 1 — полипиперазинтерефталамид; 2 — полигексаметиленсебацинамид; 3 — полигексаметилентерефталамид. Концентрация диамина 0,4 моль/л¹⁸. По оси абсцисс — концентрация галоид-ангидрида

Рис. 15. Изменение характеристической вязкости полигексаметиленизофталусульфонамида в зависимости от концентрации дисульфонилхлорида. Влияние экзцептора кислоты при концентрациях: 1 — 0,25 моль/л Na_2CO_3 , 0,13 моль/л диамина; 2 — 0,25 моль/л NaOH , 1,13 моль/л диамина^{18, 28}. По оси абсцисс — концентрация дисульфонилхлорида в дихлорметане



лимера находится в той же зависимости от концентрации реагирующих веществ, что и молекулярный вес²⁵. Исследованием влияния концентрации реагентов на ход реакции занимались также Акутин и Родивилова^{31, 44} и другие авторы⁴⁵.

6. ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВА, СВЯЗЫВАЮЩЕГО КИСЛОТУ

При проведении обычной равновесной поликонденсации для достижения высоких молекулярных весов необходимо связывать или удалять образующиеся в процессе реакции низкомолекулярные продукты (вода, спирт, аммиак, хлористый водород и др.)^{1, 4}.

При поликонденсации на границе раздела двух фаз в результате взаимодействия хлорангидрида дикарбоновой кислоты с диамином или дифенилом выделяется хлористый водород, который может вызывать также обрыв цепи макромолекулы. Поэтому в большинстве случаев одним из необходимых условий для получения полимеров на границе раз-

дела фаз является присутствие в водной фазе вещества, связывающего кислоту. В ряде работ показано^{10, 25, 29, 46}, что для этого могут быть использованы различные основания, окиси, гидроокиси и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, особенно растворимые в воде, как например KOH, NaOH, Ba(OH)₂, Na₂CO₃ и т. д., а также различные органические основания (пиридин, триэтиламин и т. д.). В случае, когда одним из мономеров является диамин, он сам может служить этой цели.

Количество связывающего основания может колебаться в широких пределах, от 0 до пятикратного избытка^{30, 36}. Однако предпочтительнее применять его в количествах, не превышающих трехкратного избытка, по сравнению с необходимым по расчету. Коршак, Виноградова и Лебедева³⁸ показали, что наибольшие выходы и молекулярные веса у полиэфиров получаются при применении связывающих веществ в количествах, близких к эквивалентному по отношению к бифункциональному соединению. На рис. 16 показано влияние количества щелочи на молекулярный вес и выход полиэфира.

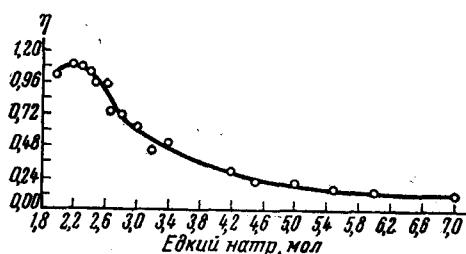
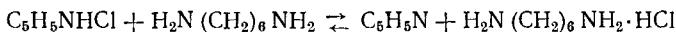


Рис. 16. Изменение приведенной вязкости полиэфира из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана в зависимости от количества добавляемого едкого натра³⁸

Применение органических оснований (пиридина)²⁵ дает значительно худшие результаты по сравнению с неорганическими основаниями. Это, очевидно, можно объяснить тем, что хлоргидрат пиридина заметно растворим в органической фазе, вследствие чего устанавливается следующее равновесие:



Соколов и Кудим⁴⁷ указывают, что при получении полиамидов из хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов лучшие результаты получаются в кислой среде. Для течения реакции имеют значение не только природа и количество вещества, связывающего кислоту, но и его концентрация, поэтому существенное влияние оказывает pH водной фазы.

7. ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬГАТОРОВ

Как было показано выше, интенсивное перемешивание на границе раздела двух фаз способствует увеличению поверхности реакции и приводит к повышению выхода и молекулярного веса полимеров²⁵ (см. стр. 601). Подобное же действие оказывают и эмульгаторы. В ряде работ^{10, 19, 29, 30, 36, 37, 48} указывается на применение эмульгаторов, которые могут иметь катионный, анионный или нейтральный характер и могут быть растворимы в воде или в органическом растворителе. Наиболее широко используемым эмульгатором в межфазной поликонденсации является натриевая соль сульфолауриновой кислоты.

Влияние эмульгаторов на выход и молекулярный вес полиэфиров исследовали Коршак, Виноградова и Лебедева⁴⁸. Их результаты суммированы в табл. 2, из которой видно, что наилучшими эмульгаторами для полиэфиров являются мерзолят натрия и некаль.

В табл. 3 приведены данные о влиянии количества эмульгатора.

Оптимальной является концентрация ~1%. Избыток эмульгатора понижает молекулярный вес полиэфира. Применение эмульгатора в этом случае, помимо увеличения молекулярного веса и выхода полимеров, дает возможность расширить круг органических растворителей для межфазной полиэтерификации.

ТАБЛИЦА 2

Влияние природы эмульгатора на приведенную вязкость и выход полиэфира
(концентрация эмульгатора в водном слое вес. %)*

Эмульгатор	Приведенная вязкость полиэфира в трикрезоле	Выход полиэфира, %
Стеарат Na	0,78	76
Мерзолят Na	1,54	79
Новость	1,06	75
ОП-20	0,94	82
Трилон-В	0,22	50
Некаль	1,44	75

* Концентрация растворов реагентов: 0,125 M щелочной раствор бифенола, 0,5 г эмульгатора в 10 мл H₂O и 0,1 M раствор дихлорангидрида изофталевой кислоты в *p*-ксилоле. Перемешивание производят в течение 20 минут.

ТАБЛИЦА 3

Влияние концентрации эмульгатора (мерзолята Na) на приведенную вязкость и выход полиэфира

Концентрация эмульгатора в водном слое, вес. %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход, %
0,25	1,10	78
0,50	1,24	75
0,88	1,14	77
1,00	1,54	79
1,35	1,24	83
1,75	1,10	75
2,00	1,02	82
2,50	0,76	84

8. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Поликонденсация на границе раздела фаз проводится в системе растворителей вода — органический растворитель. Растворители могут принадлежать к различным классам органических соединений, несмешивающихся или мало смешивающихся с водой, инертных по отношению к реагирующим веществам. Наиболее широко применяются такие растворители, как бензол и его гомологи, алифатические углеводороды, галоидозамещенные углеводороды и некоторые другие вещества^{25, 29, 30, 49}. Органический растворитель влияет на такие факторы межфазной поликонденсации как распределение реагентов между двумя фазами, диффузию реагентов, набухание и проницаемость образующегося полимера⁵⁰. Уиттбеккер и Морган⁵⁰, а также Соколов и Турецкий⁵¹ считают, что для получения полимера с высоким молекулярным весом необходимо, чтобы растворитель вызывал лишь набухание образующегося полимера, в то время как Эриксон¹⁹ считает, что полимер должен растворяться. Влияние этих факторов в настоящее время не находит теоретического объяснения, и в большинстве случаев растворители, способствующие синтезу полимеров с достаточно высокими молекулярными весами и выходами, подобраны экспериментально. Так, например, для получения полиэфиров наиболее благоприятными растворителями оказываются хлороформ, 1,1,2-трихлорэтан, трихлорэтилен¹⁹, *p*-ксилол²⁶. Для получения полиамидов с успехом могут быть применены бензол, хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод^{18, 25, 49}.

Для расширения диапазона применяемых органических растворителей большую роль могут играть эмульгаторы⁵². Так, например, в случае получения полиэфиров некаль повышает молекулярный вес полиэфира почти во всех используемых в данном случае органических растворителях (см. табл. 4).

Органические растворители применяются для приготовления растворов галоидангидридов кислот. Для приготовления растворов второго агента используют обычно воду. Известно, что вода в межфазной поликонденсации при получении полиамидов может быть заменена этиленгликолем²⁹. В этом случае поликонденсация может проводиться при низких температурах ($\sim -40^\circ$).

ТАБЛИЦА 4

Влияние природы растворителя на приведенную вязкость и выход полизэфира

Растворитель хлорангидрида изофталевой кислоты	С эмульгатором*		Без эмульгатора	
	Приведенная вязкость полизэфира в крезоле	Выход, %	Приведенная вязкость полизэфира в крезоле	Выход, %
Ксиол	1,46	80	1,02	88
Тетралин	0,64	80	0,28	86
<i>n</i> -Гентан	0,94	84	0,30	Количество »
Четыреххlorистый углерод	1,12	83	0,40	
Хлороформ	0,44	77	0,12	»
Дихлорэтан	0,72	80	0,16	80
Тетрахлорэтилен	1,02	82	—	—
Трихлорэтилен	0,96	80	—	—
Хлорбензол	0,72	80	0,20	83
Этиловый эфир	0,58	87	0,33	77

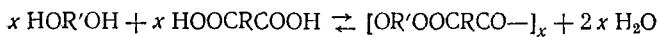
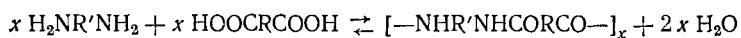
* Концентрация эмульгатора 1,5% в воде.

Неорганические соли, особенно нейтральные соли типа NaCl , добавленные к водно-щелочному раствору диамина, сдвигают его распределение в сторону органической фазы¹⁸. Кроме того, присутствие солей в водной фазе понижает растворимость хлорангидридов в воде, поэтому уменьшается их гидролиз. Это обстоятельство в значительной степени улучшает процесс получения полимеров из низших алифатических дихлорангидридов, которые более растворимы в воде, чем высшие.

Добавление солей к водной фазе играет особенно важную роль в случае получения полимеров типа $A-B$ ^{9, 52} (см. стр. 616).

IV. СОПОСТАВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ И МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

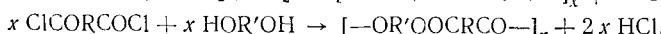
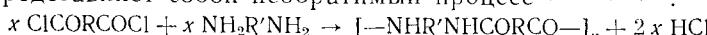
Полиамидирование, полиэтерификация, как и другие виды равновесной поликонденсации, осуществляющейся в растворе или расплаве при высоких температурах, представляют собой обратимые реакции:



Поэтому степень превращения и молекулярный вес образующихся полимеров определяются полнотой удаления низкомолекулярных продуктов реакции, т. е. в данном случае воды^{2, 32, 53}. Молекулярный вес образующихся при этом полимеров, как показали Коршак с сотрудниками, зависит от соотношения исходных веществ, или в более общей форме — от соотношения исходных функциональных групп^{2, 3, 32-35}. Полимеры с большим молекулярным весом образуются лишь при эквивалентном соотношении исходных веществ, причем наличие избытка любого из исходных веществ или продукта, близкого к ним по своей химической природе, приводит к понижению молекулярного веса образующихся полимеров. Вследствие того, что между величиной этого избытка и молекулярным весом полимера существует обратная зависимость, можно заранее ограничить предельную величину молекулярного веса полимера, прибавляя вычисленное количество кислоты, диамина или другого соединения в качестве регулятора молекулярного веса³⁴. Большую роль в процессе поликонденсации играют обменные реакции между молекулами полимера^{4, 54, 55}, а также между молекулами полимера и исходными веществами^{4, 56-67}. В результате этих обменных

реакций происходит деструкция молекул полимера^{4, 57–67}, протекающая тем легче и быстрее, чем выше молекулярный вес полимера^{68, 69}, вследствие этого в процессе поликонденсации под воздействием обменных деструктивных реакций в первую очередь разлагаются более длинные молекулы, и образующийся полимер имеет сравнительно малую полидисперсность в отличие от полимеров, получаемых путем полимеризации^{69–75}, что было показано при исследовании фракционного состава полимеров^{1, 71, 75}.

Поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся фаз, в отличие от равновесной высокотемпературной поликонденсации в расплаве, представляет собой необратимый процесс^{7, 10, 18, 25, 26}:



Вследствие того, что реакция протекает при низких температурах, образующиеся низкомолекулярные продукты не реагируют с полимером и, поэтому не влияют на молекулярный вес и степени превращения полимеров. При полиамидировании методом межфазной поликонденсации, молекулярный вес образующегося полимера не зависит от соотношения исходных веществ^{7, 10, 18, 36}, при полиэтерификации³⁸ соотношение исходных веществ в некоторой степени влияет на молекулярный вес полиэфира (см. стр. 602). Одной из особенностей межфазной поликонденсации является гетерогенность процесса. Другой важной особенностью, влияющей на процесс получения полимеров с высокими молекулярными весами, является наличие побочных реакций, приводящих к остановке роста цепи макромолекулы за счет образования нереакционноспособных, в условиях данного процесса, концевых групп. В отличие от этого, при равновесной поликонденсации концевые функциональные группы в большинстве своем сохраняются, и поэтому макромолекулы не теряют способности к дальнейшему росту цепи.

Распределение по молекулярным весам¹⁸ полимеров, полученных в межфазной поликонденсации, может быть различным в зависимости от условий реакции. В некоторых случаях, как нашли Морган и Кволек¹⁸, наблюдалось более узкое распределение по молекулярным весам, чем в случае поликонденсации в расплаве, в других — более широкое или аналогичное.

Сопоставляя свойства полимеров, полученных межфазной поликонденсацией и поликонденсацией при высоких температурах, ряд авторов^{10, 81, 76, 77} приходит к заключению, что полимеры являются идентичными по температуре плавления, кристалличности, а также по растворимости. Шнелль²² указывает, однако, что полимеры, полученные межфазной поликонденсацией, имеют хорошие механические свойства только при относительно высоких молекулярных весах.

В табл. 5 приводятся данные, позволяющие сравнивать оба способа поликонденсации с точки зрения требований к исходным продуктам, условиям поликонденсации и свойствам получающихся полимеров^{10, 18}.

При рассмотрении этих данных видно, что межфазная поликонденсация имеет ряд преимуществ перед поликонденсацией в расплаве. Основные преимущества заключаются в следующем:

а) Реакция проводится при низких температурах, что позволяет расширить круг применяемых мономеров, так как можно использовать в реакции термически неустойчивые мономеры и, благодаря этому, получать полимеры, которые ранее нельзя было получать при помощи равновесной высокотемпературной поликонденсации^{78, 79}.

б) Методом межфазной поликонденсации можно получать полимеры с высокой температурой плавления, часто лежащей выше их температуры разложения. Такие полимеры невозможно получать методом равновесной поликонденсации в расплаве, так как они разлагаются.

в) Реакция может быть проведена в очень короткий промежуток времени, весьма проста в аппаратурном отношении и поэтому очень удобна для лабораторного получения полимеров.

г) Для достижения высоких молекулярных весов полимеров часто не требуется эквимолекулярного соотношения исходных веществ.

д) Метод дает возможность получать на границе раздела двух фаз пленки полимеров, которые могут вытягиваться из сферы реакции в виде непрерывного жгута⁸⁰. Благодаря этому реакция позволяет осуществить получение изделий высокополимеров (пленок, волокон) непрерывным методом непосредственно из сферы реакции^{43, 46}.

ТАБЛИЦА 5
*Сравнение межфазной поликонденсации
и поликонденсации в расплаве*

	Межфазная	В расплаве
Промежуточные продукты		
Чистота	От средней до высокой	Высокая
Теплостойкость	Необязательна	Обязательна
Равновесие	Необходимо	Обязательно
Условия поликонденсации		
Время	Несколько минут	Несколько часов
Температура	0—40°	>200°
Давление	Атмосферное	Высокое или низкое
Оборудование	Простое, открытое	Специальное, закрытое
Продукты		
Выход	От низкого до высокого	Высокий
Структура	Неограниченная	Ограничена теплостойкостью и плавкостью

Особенный интерес в этом направлении приобретает вопрос приготовления изделий из продуктов, которые трудно или даже совсем не перерабатываются в промышленности (например, из сшитых, неплавких, нерастворимых полимеров). Однако, несмотря на ряд указанных положительных сторон, межфазная поликонденсация имеет свои специфические недостатки: а) для проведения процесса требуется наличие хлорангидридов дикарбоновых кислот, менее доступных, чем сами дикарбоновые кислоты и требующих дополнительной стадии при синтезе мономеров; б) выход полимеров может колебаться в широких пределах в зависимости от природы исходных веществ; в) полимеры содержат такие примеси, как хлористый натрий и другие вещества. Отмыка от примесей часто является довольно продолжительной стадией получения полимеров.

Еще рано делать окончательные выводы относительно будущего межфазной поликонденсации. Изучение процесса лишь только начато, но уже ясно, что этот метод займет свое место в ряду синтетических реакций, используемых для получения полимеров.

V. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Получение полимеров методом поликонденсации на границе раздела фаз можно проводить двумя способами^{10, 30, 80}.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ

Способ получения полимеров при перемешивании растворов реагентов на границе раздела двух фаз можно использовать для получения различных высокомолекулярных соединений. Полимеры в этом случае получаются в виде порошка, и в дальнейшем могут быть переработаны в различные изделия (пленки, волокна и т. п.) обычным путем. Перемешивание позволяет ускорить процесс образования полимера, увеличить молекулярный вес и выход. Получение полимеров при перемешивании проводится в аппарате, снабженном механической мешалкой с большим числом оборотов. К перемешиваемому воднощелочному раствору полифункционального соединения (диамина, бифенола и т. д.) приливают раствор дигалоидандигидрида кислоты в органическом растворителе, несмешивающемся с водой (бензол, хлороформ, гексан и т. д.), при этом сразу же при приливании раствора дигалоидандигидрида кислоты образуется полимер в виде пленки, порошка или гранул. Выделяющийся в процессе реакции хлористый водород поглощается щелочью. Реакцию проводят при умеренных температурах, обычно комнатных, в короткий промежуток времени и практически заканчивают в течение 2—15 минут.

Если полифункциональное соединение не растворимо в воде, но растворимо в каком-либо органическом растворителе, в реакцию поликонденсации можно брать взвеси этого соединения в системе вода — органический растворитель^{10, 29, 37}. Органический растворитель должен быть неактивным или малоактивным по отношению к дигалоидандигидриду^{29, 30, 37}. Возможно также введение полифункционального соединения, не растворимого в воде, в виде его производных, растворимых в воде (например, солянокислых солей ароматических диаминов)^{28, 30}. В этом случае к перемешиваемому раствору исходных реагентов постепенно добавляют расчетное количество щелочи для выделения свободного диамина, а также для связывания выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода. Образовавшийся полимер чаще всего получается в твердом виде и легко выделяется из реакционной смеси простым фильтрованием. Когда же полимер растворим в применяемой системе растворителей, то его выделяют отгонкой растворителя или высаживанием при помощи какого-либо осадителя^{49, 78}. Выделенный полимер последовательно промывают водным раствором ацетона или спирта и теплой водой до полного удаления хлора. Выход полимера может колебаться в широких пределах, в зависимости от природы исходных веществ и условий реакции, и часто бывает количественным.

Молекулярные веса и выходы полимеров, как уже указывалось, зависят от ряда факторов: интенсивности, перемешивания, концентрации, температуры, эмульгаторов и т. д.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ БЕЗ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Полимеры могут быть получены и без перемешивания растворов исходных реагентов^{10, 80}. При приливании раствора дигалоидандигидрида кислоты к воднощелочному раствору диамина на поверхности раздела мгновенно образуется пленка полимера, которая оказывается часто настолько прочной, что ее можно удалять из сферы реакции в виде непрерывного жгута (рис. 17).

Полимер, полученный таким способом, подвергается дальнейшей обработке, как описано выше; выход полимера несколько ниже (25—50 %), за счет уноса полимером из сферы реакции части реагирующих веществ. Молекулярные веса полимеров, полученных без перемешивания, не ниже, чем молекулярные веса полимеров, полученных при перемешивании, и зависят от условий проведения эксперимента.

Поликонденсация на границе раздела фаз без перемешивания, вероятно, сможет найти применение для непосредственного получения

полимерных изделий (пленок, волокон) из сферы реакции как для линейных, так и для трехмерных высокомолекулярных соединений^{10, 43, 46, 81}.

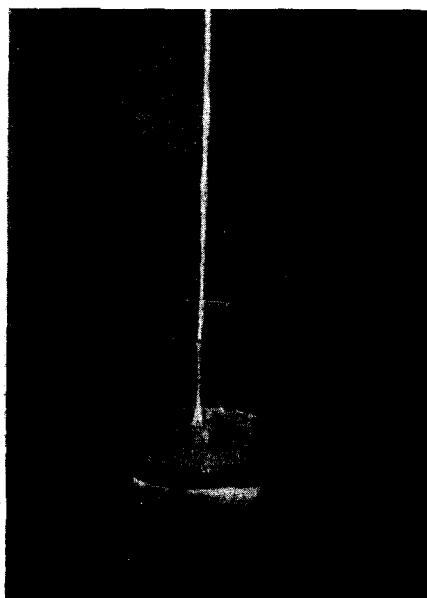


Рис. 17. Непрерывное получение полимерного жгута при проведении межфазной поликонденсации: первый слой — воднощелочной раствор диамина; второй слой — раствор галоидангирида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе; третий слой — полимерная пленка, образовавшаяся на границе раздела фаз

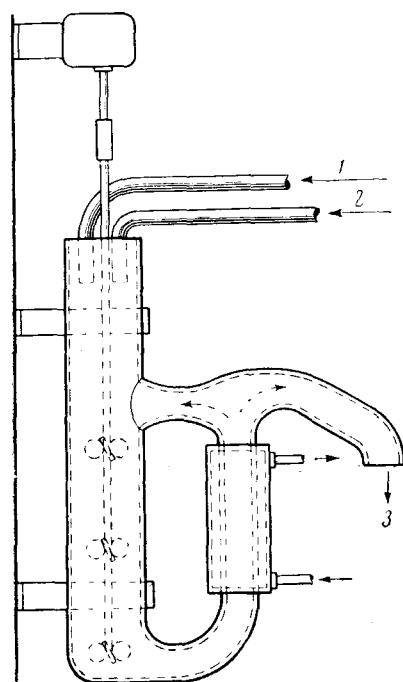


Рис. 18. Аппарат для непрерывного получения полимеров методом межфазной поликонденсации^{10, 36}: 1 — дихлорангидрид; 2 — диамин; 3 — полимер

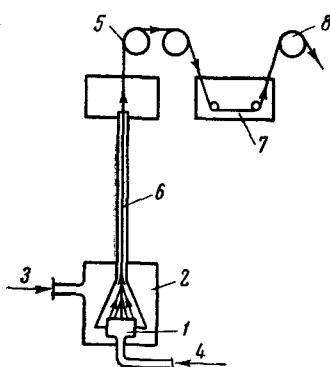


Рис. 19. Схема формования волокна в процессе межфазной поликонденсации: 1 — фильтра; 2 — прядильная головка; 3 — подача раствора диамина; 4 — подача раствора дихлорангидрида дикарбоновой кислоты; 5 — направляющая галета; 6 — сформованная нить; 7 — промывная ванна; 8 — приемочное приспособление⁴¹

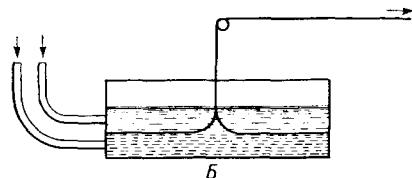
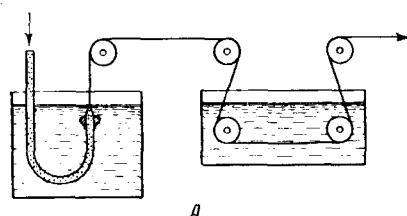


Рис. 20. Технологическая схема непрерывного получения волокна (А) и пленки (Б) полиамида методом межфазной поликонденсации⁴⁶

3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Межфазная поликонденсация протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении, поэтому она может проводиться в очень простой аппаратуре и легко может быть оформлена в виде непрерывного процесса^{36, 82}. На рис. 18 изображен аппарат для проведения такого процесса при перемешивании исходных реагентов с частичной рециркуляцией реакционной смеси.

Используя способность некоторых полимеров образовывать на границе раздела фаз достаточно прочную пленку, можно осуществить этот процесс с получением полимера в виде готовой полимерной продукции (пленок, волокон)^{43, 46}. На рис. 19 и 20 приведены схемы получения полимерных изделий непосредственно из сферы реакции.

Получение полимеров непрерывным методом непосредственно из сферы реакции открывает перспективы развития новой технологии получения полимерных изделий. Благодаря этому становится возможной переработка в волокна и пленки полимеров, которые практически нерастворимы и обладают температурами плавления, близкими к температуре их разложения.

VI. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

1. ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды представляют собой класс полимеров, наиболее легко получаемый методом межфазной поликонденсации и способный образовывать пленки полимеров на границе раздела несмешивающихся фаз. С точки зрения получения, полиамиды наименее чувствительны к влиянию растворителей, соотношению компонентов реакции, и т. п. фактограмм^{7, 10, 18, 25, 83}.

При получении полиамидов могут быть использованы вещества различного строения — алифатические и ароматические диамины и хлорангидриды алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, а также хлорангидриды ненасыщенных кислот (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Полиамиды, полученные межфазной поликонденсацией из диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот

Диамин	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Ссылки на литературу
1,2-Этилендиамин	Себациновой Терефталевой Фталевой Терефталевой	84 84, 85 86 85
N, N'-диметил-1,2-этилендиамин	Терефталевой	85
N, N'-диэтил-1,2-этилендиамин	Терефталевой	85
N, N'-дибутил-1,2-этилендиамин	Терефталевой	85
Триметилендиамин	То же	85
1,2-Диаминопропан	»	83
N, N'-Диметилтриметилендиамин	»	85
N, N'-Диэтилтриметилендиамин	»	85
2-Окситриметилендиамин	Себациновой	83
Тетраметилендиамин	p, p'-Дифенилдикарбоновой	83
То же	Терефталевой Себациновой	85 30
»		

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

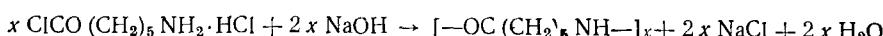
Диамин	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Ссылки на литературу
N, N'-Диметилтетраметилендиамин	Терефталевой	85
Пентаметилендиамин	То же	85
Гексаметилендиамин	Щавелевой	29
То же	Фумаровой	87,88
»	β-Гидромуконовой	83
»	Адипиновой	29,30,43,76, 81,83,89,90
»	Азелайновой	76
»	Себациновой	29,43,76,80, 81,83,89,90
»	Терефталевой	84
»	Изофталевой	76,83
»	Фталевой	86
»	1,4-Циклогександикарбоновой	83
»	Окиси бис-(<i>p</i> -карбоксифенил) фенилфосфина	91
»	Метилфосфиновой	78
»	Фенилфосфиновой	78,79
»	Фосфорной	78
2,5-Диаминогексан	Терефталевой	29
γ, γ'-Диаминокапроиловый эфир	Себациновой	29
Нонаметилендиамин	Себациновой	90
Пиперазин	Адипиновой	29,90
То же	Азелайновой	90
»	Себациновой	18,90
»	1,3-Циклопентандикарбоновой	31
»	Терефталевой	18,89,90
»	Изофталевой	49,90
»	Фталевой	86,90
»	<i>Trans</i> -гексагидротерефталевой	49
»	<i>Cis</i> -гексагидротерефталевой	49
»	<i>p, p'</i> -Дифенилдикарбоновой	49,83
»	<i>p, p'</i> -Дибензоилдикарбоновой	49
»	2,2-Бис-(<i>p</i> -карбоксифенил)пропана	49
2-Метилпиперазин	Терефталевой	49
2-Метилпиперазин	Изофталевой	49
То же	<i>Trans</i> -гексагидротерефталевой	49
	<i>p, p'</i> -Дибензоилдикарбоновой	49
2-Фенилпиперазин	Фталевой	86
2,5-Диметилпиперазин	Терефталевой	49
То же	Терефталевой	49
»	Изофталевой	49
»	Фталевой	86
»	<i>Trans</i> -гексагидротерефталевой	49
»	<i>Cis</i> -гексагидротерефталевой	49
»	1,3-цикlopентандикарбоновой	49
»	<i>Trans</i> -гексагидроизофталевой	49
»	1,4-Дигидротерефталевой	49
»	<i>p, p'</i> -Дифенилдикарбоновой	49

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Диамин	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Ссылки на литературу
2,5-Диметилпиперазин	2,3,5,6-Тетрахлортерефталевой	49
»	2,2-Бис (<i>p</i> -карбоксифенил) пропан	49
2,5-Диэтилпиперазин	Терефталевой	49
2,6-Диметилпиперазин	Терефталевой	49
2,3,6-Триметилпиперазин	Транс-гексагидротерефталевой	49
2,3,5,6-Тетраметилпиперазин	Терефталевой	49
То же	Транс-гексагидротерефталевой	49
<i>p</i> -Фенилендиамин	Фумаровой	88
То же	Себациновой	92
»	Терефталевой	84,92
<i>m</i> -Фенилендиамин	Фумаровой	88
То же	Себациновой	83
<i>m</i> -Толуилендиамин	Себациновой	92,93
То же	Терефталевой	92
<i>p</i> -Ксилилендиамин	Себациновой	92
То же	Терефталевой	92
1,4-Гексагидроксилендиамин	Адипиновой	29,83
(<i>p</i> , <i>p'</i> -Диаминоциклогексил)метан	Терефталевой	83
»	Фталевой	86
Бензидин	Фумаровой	88
То же	Себациновой	92
»	Терефталевой	92
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил (толидин)	Себациновой	92
»	Терефталевой	92
Дианизидин	Фумаровой	88
1,5-Нафтилендиамин	Фумаровой	88
4,4'-Диаминодифенилметан	Себациновой	92
»	Терефталевой	92
4,4'-Диаминодифенилэтан	Себациновой	92
»	Терефталевой	92
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	Себациновой	92
»	Фталевой	89
»	Терефталевой	92
N, N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан	Себациновой	92
»	Терефталевой	92
N, N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	Себациновой	92
»	Терефталевой	92
N, N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	Себациновой	92
»	Терефталевой	92

2. ПОЛИМЕРЫ ТИПА А—Б^{9,12}

Полимеры типа А—Б представляют собой высокомолекулярные соединения, получаемые из мономеров, содержащих в одной молекуле обе, способные взаимодействовать между собой, функциональные группы. Примером таких мономеров являются аминокислоты. Получение полимеров этого типа протекает по схеме:



Механизм межфазной поликонденсации таких мономеров несколько отличается от механизма поликонденсации двух различных бифункцио-

нальных соединений (например, диамина или дифенола с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты и т. п.). Основным отличием является то, что приходится применять мономеры в виде солей (для блокирования аминогрупп).

Образование полимеров типа *A—B* методом межфазной поликонденсации, происходит следующим образом⁵²: так как мономер является солью, плохо растворимой в органическом растворителе, он диффундирует в воднощелочную среду, где происходит освобождение аминогруппы. Освобожденный от солевой группы мономер хорошо растворяется в органической фазе, где и происходит реакция между свободной аминогруппой и хлорангидридной группой другой молекулы. Многократное повторение этого акта приводит к получению высокомолекулярного соединения. Молекулярный вес и выход полимеров типа *A—B* в значительной степени зависят от гидролизуемости хлорангидридных групп мономеров, так как при освобождении в воднощелочной среде возможен гидролиз хлорангидридных групп. Для подавления этой реакции, приводящей к обрыву полимерной цепи, в воднощелочную фазу вводят в больших концентрациях нейтральные соли, которые высаливают разблокированный мономер в органическую фазу и тем уменьшают степень гидролиза.

Шеффен, Коутц и Титц⁵² использовали для получения полиуретанов и полiamидов ряд солей аминоалкиловых эфиров хлормуравьиной кислоты: например, хлоргидраты 5-аминопентилхлорформиата и *p*-амино-метилбензойной кислоты, толуолсульфокислые соли 4-амиnobутилхлорформиата, 3-(γ-липидил)-пропилхлорформиата и т. п. соединения.

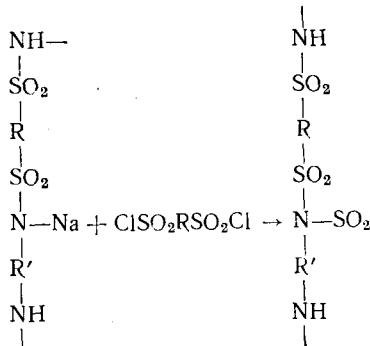
3. Полисульфонамиды

Полимеры этого класса, получаемые межфазной поликонденсацией, приобретают практический интерес, так как они обладают молекулярным весом, достаточным для приготовления ориентированных пленок и волокон^{28, 36, 94, 95}. Попытки получения полисульфонамидов другими методами поликонденсации давали полимеры преимущественно с низкими молекулярными весами^{96, 99}.

При получении полисульфонамидов важнейшими факторами реакции являются: строгое соотношение концентрации реагентов в обоих фазах; высокая степень чистоты дисульфохлоридов, определенное значение pH водной среды (9—10) и ряд других факторов^{28, 36, 94, 95}.

Полисульфонамиды, помимо растворимости в обычных растворителях, применяемых для полiamидов, растворяются в 10%-ном водном растворе едкого натра^{10, 28, 96}.

Высокая концентрация щелочи в водной фазе, помимо гидролиза дисульфохлорида, может способствовать образованию разветвленных цепей полисульфонамида, а также приводить к сшиванию полимерных цепей макромолекулы за счет взаимодействия с атомом водорода амидной группы¹⁰:



В табл. 7 приводится ряд полисульфонамидов, синтезированных методом межфазной поликонденсации.

ТАБЛИЦА 7

Полисульфонамиды, полученные межфазной поликонденсацией из алифатических и ароматических дисульфонилгидридов

Диамин	Дихлорангидрид и дисульфонамиды	Ссылки на литературу
1,2-Этилендиамин	1,3-Бензольдисульфонамиды	28, 36
То же	1,4-Бензольдисульфонамиды	28
»	4,4'-Бензольдисульфонамиды	28, 94
»	1,5-Нафталиндисульфонамиды	28
»	4,4'-Дисульфонифенилоксида	28
N, N'-Диметил-1,2-этилендиамин	1,3-Бензольдисульфонамиды	28
То же	1,4-Циклогександисульфонамиды	28
1,2-Пропилендиамин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
2-Окси-1,3-триметилендиамин	1,3-Бензольдисульфонамиды	28
1,3-Триметилендиамин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
1-Метилтриметилендиамин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
2,2-Диметил-триметилендиамин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
Тетраметилендиамин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
То же	1,5-Пентандисульфонамиды	95
Гексаметилендиамин	1,5-Пентандисульфонамиды	94
То же	1,3-Бензольдисульфонамиды	28, 36
»	1,4-Бензольдисульфонамиды	28
»	1,2-Этанодисульфонамиды	28
Гексаметилендиамин	1,6-Гександисульфонамиды	28, 36
То же	1,4-Циклогександисульфонамиды	28
»	1,5-Нафталиндисульфонамиды	28
»	2,7-Нафталиндисульфонамиды	28
»	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	28, 36
»	4,4'-Дифенилметандисульфонамиды	35
γ, γ'-Дiamинопропиловый эфи́р	1,3-Бензольдисульфонамиды	28
n-Ксилилендиамин	1,3-Бензольдисульфонамиды	28
4,4-Диметилгептаметилендиамин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
Пиперазин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
2-Метилпиперазин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94
Транс-2,5-диметилпиперазин	4,4'-Дифенилдисульфонамиды	94

4. ПОЛИУРЕТАНЫ

Полиуретаны принадлежат к классу волокнообразующих полимеров, по своей структуре несколько напоминающих полиамиды. Разработаны два пути получения полиуретанов, представляющие практический интерес: 1) реакция между диизоцианатом и гликолям; 2) реакция между дихлорформиатом и диамином. Оба эти способа получения полиуретанов известны с 1939 г.^{96, 100, 101}.

Получение полиуретанов методом межфазной поликонденсации является разновидностью второго вышеназванного способа получения полиуретанов; реакцию проводят с применением двух несмешивающихся растворителей (вода — органический растворитель).

Первые сведения о получении полимеров этого класса методом межфазной поликонденсации относятся к 1941 г.¹⁰², но наиболее широкое исследование этого метода начато только относительно недавно^{103—112}; его применение позволяет получать полиуретаны самого различного строения, в том числе содержащие алифатические и ароматические группировки, а также различные сополимеры^{104—106}.

В табл. 8 указаны полиуретаны, полученные межфазной поликонденсацией.

ТАБЛИЦА 8
Полиуретаны, полученные межфазной поликонденсацией

Диамин или диол	Дихлорформат диола	Ссылки на литературу
1,2-Этилендиамин	1,4-Бутандиола	104, 108, 111, 112
То же	1,2-Этандиола	112
»	2,2-Диметил-1,3-пропандиола	112
»	1,4-Циклогександиола	112
»	Дигликоля	112
1,4-Тетраметилендиамин	1-4-Бутандиола	103—108, 111
1-3-Дiamинобутан	1,2-Этандиола	112
Гексаметилендиамин	1,2-Этандиола	112
Гексаметилендиамин	Дигликоля	112
То же	2,2-Диметил-1,3-пропандиола	112
»	1,4-Циклогександиола	112
3-Метоксигексаметилендиамин	2,2-Диметил-1,3-пропандиола	112
γ, γ'-Дiamинодипропиловый эфир	2,2-Диметил-1,3-пропандиола	112
Пиперазин	1,4-Бутандиола	112
То же	1,6-Гександиола	112
»	Гидрохинона	112
»	1,2-Этандиола	110, 112
»	Транс-1,4-циклогександиола	112
»	Цис-1,4-циклогександиола	112
»	1,5-Пентандиола	110
»	1,4-Диксидифенилпропана	109, 110
»	1,4-Циклогександиола	105, 110
Транс-2,5-диметилпиперазин	1,2-Этандиола	112
»	Гидрохинона	112
1,4-Дiamиноциклогексан	1,2-Этандиола	112
1,3-Дiamиноциклогексан	1,2-Этандиола	112
p-Фенилендиамин	2,2-Диметилпропандиола	112
m-Толуилидендиамин	2,2-Диметилпропандиола	112
4,4'-Дiamинодифенилметан	2,2-Диметилпропандиола	112
4,4'-Дiamино-3,3'-диметилдифенилметан	2,2-Диметилпропандиола	112
4,4'-Диокси-2,2-дифенил propane	N, N'-Дикарбофеноксипиперазин	109
Гидрохинон	N, N'-Дикарбофеноксипиперазин	109
4,4'-Диксидифенил	N, N'-Дикарбофеноксипиперазин	109
Дифенилолпропан	1,4-Дикарбонилхлорид пиперазина	109

5. ПОЛИМОЧЕВИНЫ

Один из широко известных представителей поликонденсационных полимеров — полимочевины, также может быть получен методом меж-

ТАБЛИЦА 9

Полимочевины, полученные методом межфазной поликонденсации

Диамин	Второй компонент	Ссылки на литературу
Тетраметилендиамин	Фосген	84
Гексаметилендиамин	Фосген	84, 113
γ , γ' -Диаминопропиловый эфир	Фосген	84
Гексаметилендиамин	Тиофосген	84
γ , γ' -Диаминопропиловый эфир	Гексаметилендиизоцианат	114
γ , γ' -Диаминопропилметиамин	Гексаметилендиизоцианат	114

фазной поликонденсации при применении в качестве исходных реагентов фосгена или тиофосгена и диамина или дизоцианата и диамина^{84, 113, 114}. Фосген и дизоцианат растворяют в органическом растворителе, а диамин в воднощелочном растворе. Полимочевины из дизоцианата и диамина получаются с более высокими выходами, так как дизоцианаты устойчивее к действию воды, чем фосген.

6. ПОЛИЭФИРЫ

Получение полиарилатов, т. е. полиэфиров дифенолов и дикарбоновых кислот межфазной поликонденсацией — один из лучших способов синтеза полимеров этого класса. В ряде работ описаны различные полиэфиры, полученные при помощи межфазной поликонденсации^{19, 21, 26, 38, 48, 88}. В табл. 10 указаны мономеры, из которых были получены эти полиэфиры.

ТАБЛИЦА 10

Полиэфиры, полученные межфазной поликонденсацией из ароматических гликолей и хлорангидридов различных дикарбоновых кислот

Гликоль	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Ссылки на литературу
Гидрохинон	Янтарной	19
То же	Адипиновой	19, 45
»	Себациновой	19
»	Терефталевой	19, 45
»	Изофталевой	19
Резорцин	Фумаровой	19
То же	Терефталевой	19
»	Изофталевой	19
2,2'-Бис (<i>p</i> -оксифенил) пропан	Щавелевой	19
То же	Фумаровой	19, 21, 88
»	Адипиновой	
»	Себациновой	
»	Терефталевой	19, 21
»	Изофталевой	21, 26, 38, 48
»	Гидрохинондигликолевой	
»	<i>p</i> , <i>p</i> '-Дифенилметандикарбоновой	21
»	2,2'-Бис (<i>p</i> -карбоксифенил) пропандикарбоновой	
»	<i>p</i> , <i>p</i> '-Бензофенолдикарбоновой	21
»	<i>p</i> , <i>p</i> -Дикарбоксидифенилоксида	21
»	<i>p</i> , <i>p</i> '-Дифенилдихлорметандикарбоновой	21
»	<i>p</i> , <i>p</i> '-Сульфонилдibenзойной	19, 21
»	Себациновой	19
<i>p</i> , <i>p</i> '-Диоксибензофенон	2,2'-Бис (<i>p</i> -карбоксифенил) пропандикарбоновой	21
То же		

ТАБЛИЦА 10 (продолжение)

Гликоль	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Ссылки на литературу
<i>p, p'</i> -Диоксидифенилсульфон	Изофталевой	19
То же	<i>p, p'</i> -Сульфонилдibenзойной	19, 21
2,2-Бис (<i>p</i> -оксифенил) бутан	Изофталевой	21
То же	<i>p, p'</i> -Дикарбоксидифенил-оксида	21
»	Фумаровой	21
3,3'-Бис (<i>p</i> -оксифенил) пентан	Изофталевой	21
То же	Терефталевой	21
»	<i>p, p'</i> -Дифенилметандикарбоновой	21
»	<i>p, p'</i> -Дикарбоксидифенилоксида	21
1,1'-Бис (<i>p</i> -оксифенил)этан	<i>p, p'</i> -Дикарбоксидифенилоксида	21
Фенил-бис (<i>p</i> -оксифенил) метан	Терефталевой	21
То же	Изофталевой	21
»	<i>p, p'</i> -Дикарбоксидифенилоксида	21
1-Фенил-бис-(<i>p</i> -оксифенил)-этан-1,1	Изофталевой	21
То же	<i>p, p'</i> -Дикарбоксидифенилоксида	21
Дифенил-бис-(<i>p</i> -оксифенил)-метан	Изофталевой	21
1,1,1-Трихлорметил-2,2-бис-(<i>p</i> -оксифенил)этан	Терефталевой	21
То же	Изофталевой	21
3-Метил-2,2-бис-(<i>p</i> -оксифенил) бутан	Изофталевой	21
1,2-Этандитиол	Адипиновой	82
То же	Себациновой	82
»	Терефталевой	82
»	Изофталевой	82
1,4-Бутандитиол	Адипиновой	82
1,5-Пентандитиол	Изофталевой	82

Полифениловые эфиры представляют собой высокоплавкие, высокомолекулярные продукты, обладающие хорошими диэлектрическими свойствами, способные перерабатываться в изделия.

Коршак, Виноградова и Лебедева¹¹⁵ предложили применять межфазную поликонденсацию для получения привитых и блок-сополимеров типа полиэфиров.

Большой практический интерес представляют полиэфиры, содержащие остаток угольной кислоты и дифенолов, так называемые поликарбонаты. Они обладают хорошими диэлектрическими свойствами и высокими температурами плавления. Поликарбонаты могут быть получены как методом переэтерификации, так и методом фосгенирования. Получение поликарбонатов методом фосгенирования представляет собой реакцию межфазной поликонденсации. Шнель²² описал ряд поликарбонатов, однако в его работе не указано четко, какие именно полимеры получены на границе раздела фаз.

7. СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ

Коршак, Фрунзе, Козлов и Алыбина^{76, 90, 116} показали, что применение в реакции межфазной поликонденсации смесей хлорангидридов различных дикарбоновых кислот приводит к образованию смешанного полиамида, близкого по составу и свойствам к сополимерам, полученным из соответствующих исходных веществ методом высокотемпературной поликонденсации, как видно из рис. 21 и 22.

Не слишком значительное различие в реакционной способности хлорангидридов или диаминов не оказывает существенного влияния на состав и свойства сополимера⁷⁶. Для получения смешанных полимеров с упорядоченной структурой необходимо участие в реакции реагентов резко отличающихся по своей реакционной способности, или же надо проводить реакцию с попаренным введением исходных реагентов в зону поликонденсации. Так, Лиман и Юнг¹¹⁷ синтезировали смешанные полиуретаны упорядоченного и неупорядоченного строения.

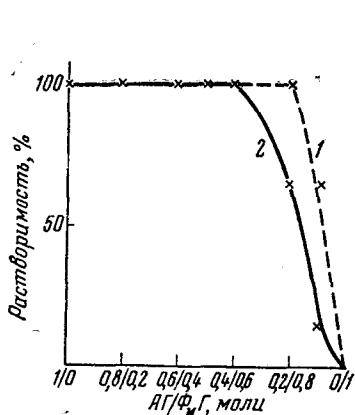


Рис. 21

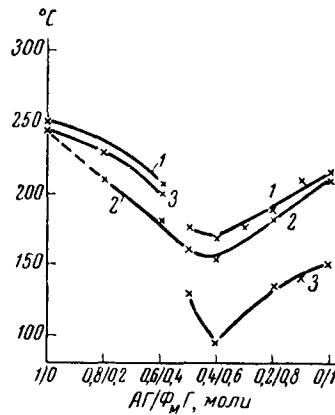


Рис. 22

Рис. 21. Зависимость изменения растворимости смешанных полiamидов, полученных из хлорангидридов адипиновой (А) и изофталевой (Ф) кислот и гексаметилендиамина (Г), от соотношения исходных компонентов: 1 — для полiamидов, полученных поликонденсацией на границе раздела фаз; 2 — для полiamидов, полученных поликонденсацией в расплаве⁷⁶

Рис. 22. Зависимость изменения температур течения смешанных полiamидов от соотношения исходных компонентов: 1 — для полiamидов, полученных при поликонденсации в расплаве; 2 — для полiamидов, полученных при поликонденсации на границе раздела фаз; 3 — для полiamидов, полученных поликонденсацией в расплаве (без отмычки низкомолекулярной части)⁷⁶

Описаны смешанные полiamиды, полученные межфазной поликонденсацией следующих веществ^{2, 40, 86, 87, 90, 116}.

Гексаметилендиамин + хлорангидриды адипиновой и азеланиновой кислот; гексаметилендиамин + хлорангидриды адипиновой и себациновой кислот; гексаметилендиамин + хлорангидриды азеланиновой и себациновой кислот; гексаметилендиамин + хлорангидриды адипиновой и изофталевой кислот; гексаметилендиамин + хлорангидриды себациновой и терефталевой кислот; гексаметилендиамин + хлорангидриды адипиновой и фумаровой кислот; пиперазин + хлорангидриды адипиновой и изофталевой кислот; пиперазин + хлорангидриды азеланиновой и фталевой кислот и т. д.

8. СМЕШАННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Эриксон¹⁹ получил ряд смешанных полифениловых эфиров, молекулярный вес которых выше, чем у соответствующих гомополимеров, что объясняется большей растворимостью смешанных полиефиров в органической фазе. В качестве примеров можно привести полиефиры, полученные из следующих веществ^{19, 118, 119, 120}:

Резорцин + хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот; 4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан + хлорангидриды изофталевой и фумаровой кислот; 4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан + хлорангидриды изофталевой и акриловой кислот; 4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан + хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот; 4-хлоррезорцин + хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот; 1,5-диоксинафталин + хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот; 4,4'-дигидроксибензофенон + хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот и т. п.

9. СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДОЭФИРЫ

Метод межфазной поликонденсации, как указывается в литературе⁴⁹, был также применен для получения полиамидоэфиров. Однако подробное исследование этого класса высокополимеров не было проведено. Для получения полиамидоэфиров использовались соединения^{49, 121}:

Гексаметилендиамин + дифенилолпропан + хлорангидрид терефталевой кислоты; гексаметилендиамин + дифенилолпропан + хлорангидрид себациновой кислоты; пиперазин-дифенилолпропан + хлорангидрид себациновой кислоты; 2,5-диметилпиперазин + + резорцин + хлорангидрид терефталевой кислоты и т. д.

10. СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДОУРЕТАНЫ

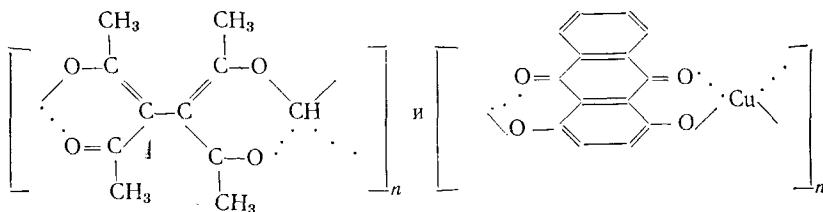
Смешанные полииамидоуретаны также могут быть получены межфазной поликонденсацией. Этим методом был синтезирован ряд полимеров этого класса из следующих исходных соединений^{49, 86, 117}:

Пиперазин + хлорангидрид *p,p'*-дibenзилкарбоновой кислоты + этилен-бис-хлорформиат; метилипиперазин + хлорангидрид терефталевой кислоты + этилен-бис-хлорформиат; 2,5-диметилпиперазин + хлорангидрид терефталевой кислоты + этилен-бис-хлорформиат; *транс*-2,5-диметилпиперазин + хлорангидрид терефталевой кислоты + этилен-бис-хлорформиат и т. д.

11. КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В последнее время внимание химиков привлекает синтез координационных полимеров¹²¹.

Кноблох и Раншер¹²³ показали, что метод межфазной поликонденсации можно использовать для получения координационных полимеров из солей меди и тетракетонов типа:

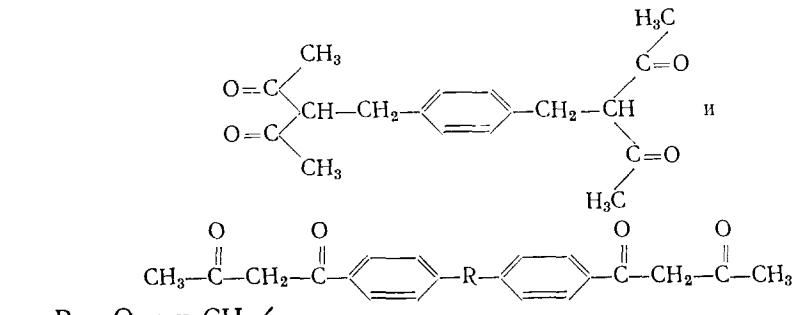


Такие полимеры были получены при смешении водного раствора медных солей и органического раствора лиганда.

Для успешного получения координационных полимеров необходимо, чтобы медь присутствовала в водной фазе в виде нестабильных ионов (например [Cu(NH₃)₄]²⁺Cl⁻).

В качестве исходных лигандов были взяты растворы тетраацетилэтана в метиленхлориде и 1,4-диоксиантрохинона в бензоле. Строение таких полимеров подтверждается данными элементарного анализа и инфракрасными спектрами.

Глухов, Котон и Митин¹²⁴ получили ряд комплексных полимеров, содержащих Be, Mg, Ca, Cu^{II}, Fe^{II} и Co^{II} из тетракетонов строения:



VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Межфазная поликонденсация представляет собой новый метод проведения процесса поликонденсации. Этот метод отличается той особенностью, что он позволяет использовать исходные вещества с высокой реакционной способностью и благодаря этому проводить процесс при низкой температуре. Поликонденсация в этом случае протекает как необратимый процесс и этим принципиально отличается от подробно исследованной поликонденсации в растворе или в расплаве, т. е. в гомогенной системе.

Эта особенность процесса межфазной поликонденсации сближает его с процессами синтеза полимеров, протекающими в живой клетке, где, возможно, используется этот вид синтеза. Вместе с тем межфазная поликонденсация уже открыла ряд новых перспектив в области синтеза полимеров, из числа которых важнейшей является возможность получения высокоплавких полимеров, температуры плавления которых лежат выше температур разложения. Кроме того, этот метод синтеза позволяет получать полимер сформованным в виде готового изделия (пленки, волокна) и таким образом открывает перспективы «формования» изделий из полимеров непосредственно в момент их получения в отличие от большинства известных методов, которые основаны на изготовлении изделий из уже готовых полимеров.

Все это объясняет большой интерес, который вызывает межфазная поликонденсация у исследователей различных стран, интенсивно разрабатывающих этот процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. I. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 431.
2. В. В. Коршак, Усп. химии, **21**, 121 (1952).
3. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 268.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 14.
5. В. В. Коршак, В сб.: Итоги науки. Химические науки. 3. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959 стр. 116.
6. Е. М. Wiggett, Mechanism of Polymer Reactions. Interscience Publ. N. Y.—London, 1954, стр. 425.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина, ДАН, **126**, 1270 (1959).
8. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, Высокомол. соед., **1**, 1772 (1959).
9. Chem. Eng. News, **36**, № 37, 52 (1958).
10. P. W. Morgan, SPE J., **15**, 485 (1959).
11. C. Schotten, Ber., **17**, 2544 (1884); **21**, 2238 (1888).
12. W. Michler, A. Zimmerman, Ber., **14**, 2177 (1881).
13. A. Einhorn, Ann., **300**, 135 (1898).
14. О. А. Рeutов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, М., 1956, стр. 299.
15. G. H. C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **1933**, 1351.
16. H. K. Hall, мл., P. W. Morgan, J. Org. Chem., **21**, 249 (1956).
17. H. K. Hall, мл., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5993 (1955).
18. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., **40**, 229 (1959).
19. W. M. Eareckson, Там же, **40**, 399 (1959).
20. Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомол. соед., **2**, 704 (1960).
21. А. Сопих, Ind. Eng. Chem., **51**, 147 (1959).
22. H. Schnell, Angew. Chem., **68**, 633 (1956).
23. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомол. соед., **2**, 1039 (1960).
24. С. Г. Энелис, В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, О. В. Несторов, Там же, **2**, 463 (1960).
25. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, П. А. Алиевский, Там же, **1**, 1759 (1959).
26. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Там же, **2**, 61 (1960).

27. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева, Там же, 3, 671 (1961).
28. S. A. Sundet, W. A. Migrhey, S. B. Speck, J. Polymer Sci., **40**, 389 (1959).
29. E. E. Magat, Ам. пат. 2831834 (1958); С. А., 53, 1768 (1959).
30. Англ. пат. 737184 (1955); С. А., 50, 8222 (1956).
31. М. С. Акутин, Л. А. Родивилова, Пласт. массы, **1960**, № 2, 14.
32. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Л. Н. Пинкина, ЖОХ, **14**, 1003 (1944).
33. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятин, Acta Physico-Chim. URSS, **21**, 723 (1946).
34. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 185.
35. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. С. Колесников, Там же, **1946**, 22.
36. S. B. Speck, Ам. пат. 2808394 (1957); С. А., 52, 3356 (1958).
37. E. L. Wittbecker, Ам. пат. 2816879 (1957); С. А., 52, 9618 (1958).
38. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомол. соед., **2**, 977 (1960).
39. D. D. Coffman, G. J. Berguet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, J. Polymer Sci., **7**, 306 (1947).
40. В. В. Коршак, И. А. Грибова, ДАН, **82**, 397 (1952).
41. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 550.
42. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, ЖОХ, **19**, 683 (1949).
43. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева, Высокомол. соед., **2**, 989 (1960).
44. М. С. Акутин, Л. А. Родивилова, Пласт. массы, **1959**, № 1, 32.
45. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, Ю. В. Егорова, Высокомол. соед., **2**, 1475 (1960).
46. Е. Е. Magat, Ам. пат. 2708617 1955; С. А., **51**, 4758 (1957).
47. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомол. соед., **2**, 698 (1960).
48. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, там же, **2**, 1162 (1960).
49. E. I. du Pont de Nemours & Co., Англ. пат. 785214 (1957); С. А., **52**, 7774 (1958).
50. E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., **40**, 289 (1959).
51. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомол. соед., **2**, 710 (1960).
52. J. R. Schaeffgen, F. H. Koontz, R. F. Tietz, J. Polymer Sci., **40**, 377 (1959).
53. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ, **14**, 983 (1944).
54. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **97**, 675 (1954).
55. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 140.
56. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер, ДАН, **82**, 589 (1952).
57. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, **25**, 419 (1956).
58. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.-Л., 1950, стр. 116.
59. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Усп. химии, **23**, 314 (1954).
60. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 609.
61. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2255 (1940).
62. P. J. Flory, там же, **62**, 2261 (1940).
63. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 756.
64. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Там же, **1951**, 63.
65. В. В. Коршак, В. В. Голубев, В сб.: Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 30.
66. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 379.
67. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2205 (1942).
68. В. В. Коршак, В сб.: Высокомолекулярные соединения, № 10. Госхимиздат, М., 1950, стр. 1.
69. В. В. Коршак, Усп. химии, **21**, 121 (1952).
70. В. В. Коршак, В сб.: Доклады на XIII Международном конгрессе теоретической и прикладной химии, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 263.
71. С. Е. Бресслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, ДАН, **87**, 961 (1952).
72. В. В. Коршак, ДАН, **64**, 525 (1949).
73. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 412.
74. С. Е. Бресслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Там же, **1954**, 354.
75. В. В. Коршак, Faserforsch. & Textiltechn., **6**, 241 (1955).
76. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, А. Ю. Алыбина, Высокомол. соед., **2**, 673 (1960).
77. Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, В. П. Ковалева, О. А. Клюева, Там же, **2**, 1283 (1960).
78. М. С. Акутин, Л. А. Родивилова, К. П. Байбаков, Л. П. Некрасова, Авт. свид. СССР № 625055/23 (1959).
79. D. M. Harriss, B. H. Jenkins, M. H. Nelson, J. Polymer Sci., **35**, 540 (1959).
80. P. W. Morgan, St. L. Kwolek, J. Chem. Educ., **36**, 182 (1959).
81. E. E. Magat, Ам. пат. 2798283 (1957).
82. A. Migrhey, Ам. пат. 2870126 (1959).

83. B. G. Beaman, R. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker, E. E. Magat, *J. Polymer Sci.*, **40**, 329 (1959).
84. Л. Б. Соколов, Т. Б. Гудакова, Авт. свид. СССР, № 613835 (1958).
85. V. E. Shashana, W. M. Egecksen, *J. Polymer Sci.*, **40**, 343 (1959).
86. M. Katz, Там же, **40**, 337 (1959).
87. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. Ф. Давыдова, Авт. заявка № 672097/23 от 12 июля 1960.
88. Г. С. Колесников, А. С. Малошицкий, Высокомол. соед., **2**, 1119 (1960).
89. М. С. Акутин, Л. А. Родицилова, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, СССР, Москва, 1960, Секция 1, стр. 228.
90. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Высокомол. соед., **2**, 838 (1960).
91. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Там же, **2**, 633 (1960).
92. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Там же, **2**, 1020 (1960).
93. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. Л. Кербер, О. Г. Фортунатов, Ж. ВХО им. Менделеева, **5**, 111 (1960).
94. C. W. Stephens, *J. Polymer Sci.*, **40**, 359 (1959).
95. W. D. Jones, S. B. McFarlane, Ам. пат. 2667468 (1954); С. А., **48**, 5553 (1954).
96. Р. Хилл, Волокна из синтетических полимеров, ИЛ, М., 1957, стр. 172.
97. G. J. Berghei, Ам. пат. 2321890 (1943); С. А., **37**, 6672 (1943).
98. S. Murahashi, T. Takizawa, *J. Soc. Ind. Japan*, **47**, 784 (1944); С. А., **43**, 4856 (1949).
99. M. Raghaavan, B. H. Iyer, P. C. Guha, *J. Indian Inst. Sci.*, **34**, 87 (1952); С. А., **47**, 6889 (1953).
100. O. Bayer, H. Rinke, W. Siekken, L. Ortheg, Наг. ФРГ 728981.
101. J. A. Semers, *Brit. Rayon Silk J.*, **29**, 48 (1953).
102. L. Ortheg, Заявка 1.68699 (1941); франц. пат. 892361.
103. Celanese Corp. of America, Англ. пат. 683504 (1952) С. А., **47**, 5169 (1953).
104. Celanese Corp. of America, Англ. пат. 685729 (1953); С. А., **47**, 72547 (1953).
105. Celanese Corp. of America, Англ. пат. 743918 (1956); С. А., **50**, 12548 (1956).
106. W. D. Jones, S. B. McFarlane, Ам. пат. 2660574 (1953) С. А., **48**, 9751 (1954).
107. W. D. Jones, S. B. McFarlane, Ам. пат. 2660575 (1953); С. А., **48**, 4255 (1954).
108. J. Swerdlöf, S. B. McFarlane, Ам. пат. 2658886 (1953); С. А., **48**, 4253 (1954).
109. E. L. Wittbecker, Ам. пат. 2731445 (1956); С. А., **50**, 11054 (1956).
110. E. L. Wittbecker, Ам. пат. 2731446 (1956); С. А., **50**, 11054 (1956).
111. A. L. Miller, M. J. Roselle, Ам. пат. 2800464 (1957); С. А., **51**, 14320 (1956).
112. E. L. Wittbecker, M. Katz, *J. Polymer Sci.*, **40**, 367 (1959).
113. І. Александру, І. Даскалу, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, 1960, СССР, Москва, Секция 1, стр. 245.
114. W. Lehnapp, H. Rinke, Ам. пат. 2852494 (1958); С. А., **53**, 1829 (1959).
115. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Авт. заявка, № 662307/23 от 7 апреля 1960.
116. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, А. Ю. Алыбина, Высокомол. соед., **2**, 845 (1960).
117. D. J. Lyman, S. L. Lung, *J. Polymer Sci.*, **40**, 407 (1959).
118. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Авт. заявка № 661624/23 от 31 марта 1960 г.
119. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Авт. свид., № 133222 от 29 августа 1959 г.
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., **1**, 1482 (1959).
121. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, Л. В. Козлов, У Банюаш, Авт. заявка № 675032/23 от 30 июля 1960 г.
122. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, **29**, 277 (1960).
123. F. W. Knoebeloch, W. H. Ranscher, *J. Polymer Sci.*, **38**, 261 (1959).
124. Н. А. Глухов, М. М. Котов, Ю. В. Митин, Высокомол. соед., **2**, 791 (1960).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР