

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА  
ЖИДКОСТЬ — ГАЗ**

**I. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА  
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНОКСАМИДА**

***Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий***

Метод поликонденсации на границе раздела фаз (вернее на границе раздела жидкость — жидкость) в настоящее время широко изучается и применяется для синтеза различных полимеров. Наряду с преимуществами, описанными в литературе, этот метод имеет ограничения, которые в ряде случаев делают применение его невозможным. Так как одной из фаз обычно является вода, то существенным ограничением этого метода является необходимость применять сравнительно стойкие к гидролизу хлорангидриды дикарбоновых кислот.

Поэтому не случайно в литературе (см. табл. 4) описано межфазное получение полиамидов лишь на основе хлорангидридов высших дикарбоновых кислот: адипиновой, себациновой, терефталевой и др. Хлорангидриды низших дикарбоновых кислот, таких, как янтарная, малоновая и, особенно, щавелевая, не применялись для синтеза полиамидов методом межфазной поликонденсации. Сильный гидролиз хлорангидридов этих кислот делает невозможным получение высокомолекулярных полиамидов с большими выходами.

Поэтому представляет интерес создание и разработка метода поликонденсации с участием хлорангидридов низших дикарбоновых кислот, в частности хлорангидрида щавелевой кислоты (оксалилхлорида), тем более, что полиамиды на основе низших дикарбоновых кислот обладают интересными свойствами: ценные свойства полиоксамидов отмечались ранее [1]. Таким методом, позволяющим получать полиамиды на основе хлорангидридов низших дикарбоновых кислот, оказался метод проведения реакции поликонденсации на границе раздела жидкость — газ [2], называемый далее кратко газофазной поликонденсацией.

Настоящая работа посвящена изучению основных закономерностей поликонденсации на границе раздела жидкость — газ с участием алифатических диаминов и легкогидролизующихся дигалоидангидридов. Исследование проводилось на примере газофазного синтеза полигексаметиленоксамида из гексаметилендиамина и оксалилхлорида.

**Принцип метода**

Из многочисленных работ по исследованию межфазной поликонденсации вытекает, что все преимущества и специфика реакции межфазной поликонденсации обусловлены наличием границы раздела между быстро реагирующими компонентами. В случае газофазной поликонденсации граница раздела между двумя быстро реагирующими компонентами сохраняется.

Метод газофазной поликонденсации (поликонденсация на границе раздела жидкость — газ) заключается в том, что реакция проводится между

двуумя быстро реагирующими компонентами, один из которых находится в растворе, а другой в газообразном состоянии: тем самым обуславливается протекание реакции на границе раздела двух фаз.

В газовой фазе удобнее применять хлорангидриды, так как некоторые из них, как правило, являются более летучими, чем диамины. Хлорангидриды можно применять как в чистом виде, так и в смеси с инертным разбавителем (азот, воздух и т. д.).

Диамины удобнее применять в водном растворе, так как вода растворяет образующиеся во время реакции соли диаминов. Контакт реагентов при этом способе поликонденсации проще всего осуществить путем барботирования газообразного компонента через раствор второго компонента.

При этом, для устранения возможности конденсации паров компонента, взятого в газовой фазе, и для полной уверенности в том, что реакция протекает на границе раздела жидкость — газ, необходимо, чтобы парциальное давление газообразного компонента в газовой смеси всегда было меньше величины упругости его паров при температуре реакции.

### Методика опытов

В наших опытах в качестве газовой фазы применялся оксалилхлорид, разбавленный азотом; в качестве жидкой фазы применялся водный раствор гексаметилендиамина. Опыты проводили в приборе, схема которого изображена на рис. 1. Газовую смесь (оксалилхлорид + азот), получаемую в испарителе 2, барботируют через водный раствор гексаметилендиамина, находящийся в реакторе 1. Диаметр выходного отверстия барботера 5 мм.

Во время прохождения пузырьков газовой смеси через раствор диамина на поверхности раздела жидкость — газ образуется полимерная пленка полигексаметиленоксамида, которая накапливается в верхней части реактора. При проведении опытов как реактор, так и испаритель термостатировались.

Указанный способ составления газовой смеси был выбран нами ввиду его простоты. Табл. 1 дает представление о воспроизводимости состава газовой смеси при определенной температуре испарителя. Из таблицы видно, что состав газовой смеси от опыта к опыту практически не меняется.

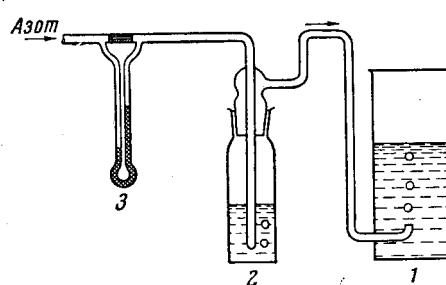


Рис. 1. Схема прибора для газофазной поликонденсации:

1 — реактор; 2 — испаритель; 3 — реометр

Содержание оксалилхлорида в газовой смеси можно регулировать, меняя температуру испарителя.

Таблица 1

#### Зависимость выхода и вязкости полигексаметиленоксамида от температуры реакции при газофазной поликонденсации

Температура реации, °C	Выход полимера, % от теории	Вязкость полимера в $H_2SO_4$		$v_{ox}^2$	$P, \text{мм. рт. ст.}$	$\alpha_p$	$\alpha_{\text{исп}}$
		$\eta_{\text{уд}}^1$	[η]				
0,0	1,2	0,26	0,26	15,5	118	2,90	0,96
35,5	2,7	0,35	0,35	14,9	113	0,50	0,92
66,0	3,2	0,73	0,62	14,6	111	0,15	0,90
78,0	6,2	1,00	0,79	18,1	138	0,10	1,12
95,0	22,3	1,14	0,84	14,7	112	0,05	0,91

<sup>1</sup>  $\eta_{\text{уд}}$  — удельная вязкость при концентрации полимера

1  $\text{g}/100 \text{ cm}^3 H_2SO_4$ .

<sup>2</sup>  $v_{ox}$  — объемный % оксалилхлорида в газовой смеси.

В ходе опыта замеряли скорость подачи азота в испаритель. В наших опытах она колебалась в пределах 1,56—1,68 л/час; расход оксалилхлорида определяли по убыли в весе за время реакции.

Диамин брали в избытке, так что конечная концентрация диамина отличалась от начальной не более чем на 10—12%. Концентрация диамина во всех опытах, за исключением опытов по изучению влияния концентрации диамина, 0,2 моль/л.

В наших опытах подбирались такие температурные условия в испарителе и реакторе, чтобы парциальное давление оксалилхлорида в газовой смеси  $P$  всегда было меньше упругости его паров  $P_0$  при соответствующей температуре.

Таблица 2

**Зависимость выхода и вязкости полигексаметиленоксамида от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе (от температуры испарителя) при газофазной поликонденсации**

Температура испарителя, °С	$v_{ox}$	$P$ , мм рт. ст.	$c^2$ , моль/л	Выход полимера, % от теории	Вязкость полимера в $H_2SO_4$		$\alpha_p$	$\alpha_{исп}$
					$\eta_{уд}$	$[\eta]$		
0	4,4	33	0,0020	48,4	0,62	0,57	0,014	0,81
10	9,3	71	0,0045	48,5	0,78	0,68	0,030	0,93
20	14,7	112	0,0067	22,3	1,14	0,84	0,050	0,91
40	22,8	174	0,0133	25,7	1,05	0,86	0,072	0,64
58 <sup>1</sup>	30,7	233	0,0202	20,5	1,07	0,85	0,097	0,34

<sup>1</sup> Время опыта — 30 мин.

<sup>2</sup>  $c$  — концентрация оксалилхлорида в газовой смеси.

Чтобы избежать конденсации паров оксалилхлорида и быть уверенными, что поликонденсация протекает на границе раздела жидкость — газ, необходимо, чтобы степень насыщения  $\alpha$ , равная  $P/P_0$ , была меньше единицы. Нами было рассчитано значение степени насыщения как для испарителя  $\alpha_{исп}$ , так и для реактора  $\alpha_p$ . Из табл. 1 и 2 видно, что почти во всех случаях величины  $\alpha_{исп}$  и  $\alpha_p$  меньше единицы.

Для вычисления степени насыщения  $\alpha$  величина парциального давления  $P$  вычислялась по расходу оксалилхлорида и азота во время опыта; ниже приведены значения упругости паров оксалилхлорида  $P_0$  при разных температурах, определенные экспериментально:

Температура, °С . . . . .	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	43	62
Давление, мм рт. ст. . . . .	31	41	59	76	95	123	156	186	226	273	302	750

Теплота испарения, вычисленная из зависимости  $\lg P_0$  от обратной температуры по уравнению Клапейрона — Клаузиуса, равна 8,5 ккал/моль.

Основные параметры опытов приведены в табл. 1 и 2; в дальнейшем мы будем указывать лишь те условия опытов, которые будут отличаться от условий, приведенных в табл. 1 и 2.

Полученный в результате опыта полимер промывали водой, спиртом, затем сушили. Определяли выход полимера в расчете на оксалилхлорид, а также удельную и характеристическую вязкости в концентрированной серной кислоте.

Оксалилхлорид получали взаимодействием щавелевой кислоты и пятихлористого фосфора [3]. Применявшийся оксалилхлорид имел температуру кипения 61—63°/755 мм и содержал фосфора не более 0,15% (содержание фосфора нежелательно вследствие возможной реакции хлорокиси фосфора с диаминами). Гексаметилендиамин применялся марки «ч».

### Результаты опытов и их обсуждение

Нами исследовались зависимости выхода полимера и его молекулярного веса (характеристической вязкости) от условий процесса: температуры в реакторе и испарителе, концентрации диамина в водной фазе, pH водной фазы и т. п. Для сравнения в ряде случаев нами были проведены опыты по получению полигексаметиленоксамида на границе раздела вода — толуол.

Наиболее интересной является зависимость выхода и вязкости полимера от температуры реакции (табл. 1 и рис. 2, а). В этих опытах газовая смесь с концентрацией оксалилхлорида 0,0067 моль/л барботировалась в течение 1 час. через 150 см<sup>3</sup> раствора диамина; высота водного слоя 180 мм, температура испарителя 20°.

В то время как при поликонденсации на границе раздела жидкость — жидкость (см. рис. 2, б) молекулярный вес полимера падает с повышением температуры, в случае газофазной поликонденсации как молекулярный вес, так и выход полимера с повышением температуры увеличиваются. Следует отметить большую разницу абсолютных значений

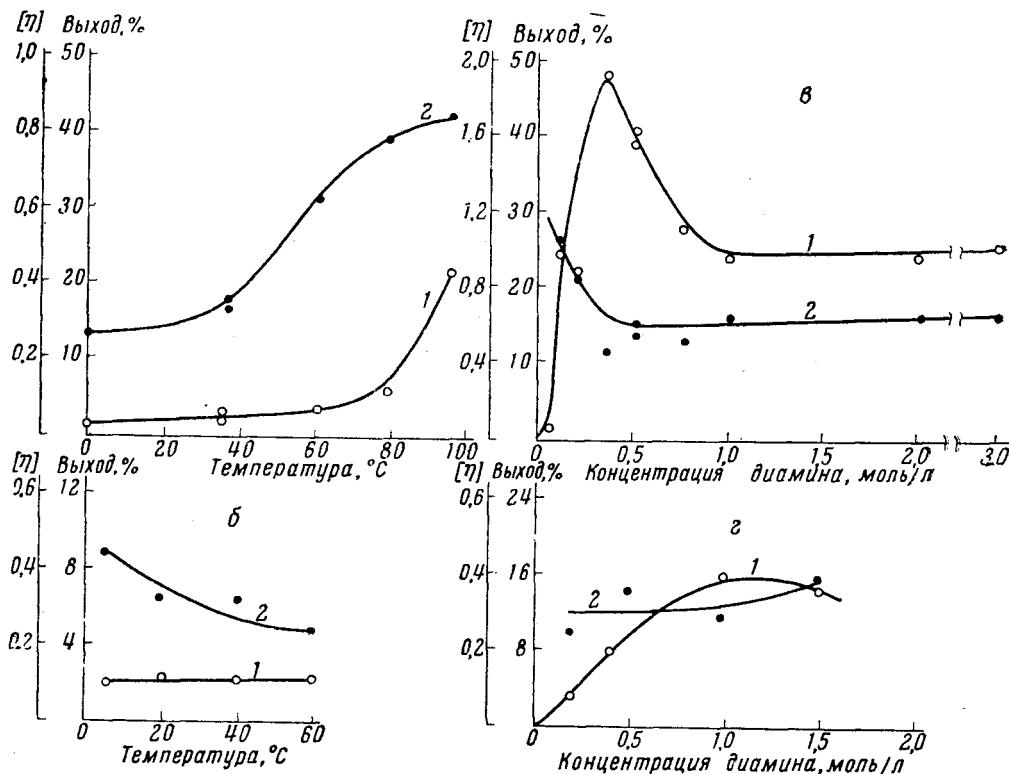


Рис. 2. Зависимость выхода и молекулярного веса (характеристической вязкости) полигексаметиленоксамида: а — от температуры реакции при газофазной поликонденсации (жидкость — газ); б — от температуры реакции при межфазной поликонденсации (жидкость — жидкость); в — от концентрации гексаметилендиамина в водной фазе при газофазной поликонденсации (жидкость — газ); г — от концентрации гексаметилендиамина в водной фазе при межфазной поликонденсации (жидкость — жидкость):

1 — выход; 2 — вязкость

вязкости и выхода в случаях межфазного (жидкость — жидкость) и газофазного способов поликонденсации. Так при поликонденсации на границе раздела вода — толуол выход полимера в расчете на оксалилхлорид равен 2%, характеристическая вязкость — 0,25—0,45, тогда как при газофазной поликонденсации выход полимера достигает 22% (далее будет показано, что выход может быть повышен до 50%), характеристическая вязкость при газофазной поликонденсации достигает величины 0,84. Низкий выход, малая вязкость полимеров и падение вязкости при повышении температуры в случае межфазной поликонденсации обусловлены сильным гидролизом оксалилхлорида и олигомеров. Падение вязкости с повышением температуры реакции при поликонденсации на границе раздела жидкость — жидкость наблюдается также в случае применения других хлорангидридов [4]. Увеличение вязкости и выхода полимера с температурой для исследуемой системы жидкость — газ является одной из особенностей газофазной поликонденсации.

Эта особенность вытекает, вероятно, из следующего. Скорость гидролиза оксалилхлорида зависит как от реакционной способности, так и от скорости перехода его в водную фазу. Поскольку взаимная растворимость жидкостей с повышением температуры, как правило, увеличивается, то, очевидно, и скорость гидролиза оксалилхлорида, растворенного в углеводороде, в случае системы жидкость — жидкость будет возрастать с увеличением температуры.

В случае газофазной поликонденсации относительная доля реакции гидролиза с повышением температуры уменьшается за счет уменьшения растворимости паров хлорангидрида с повышением температуры. Вследствие этого молекулярный вес полимера и выход с повышением температуры при газофазной поликонденсации увеличиваются.

На рис. 2,в дана зависимость характеристической вязкости и выхода полигексаметиленоксамида от концентрации гексаметилендиамина в водной фазе при газофазной поликонденсации. Условия опытов те же, что и указанные ранее, за исключением того, что температура реакции была равной 95°, как и во всех дальнейших опытах. В этой серии опытов  $\alpha_{исп} = 0,9$ ;  $\alpha_p = 0,05$ . Для сравнения на рис. 2,г дана зависимость вязкости и выхода полимера на границе раздела вода — толуол. Из рис. 2, в и г видно, что и в этом случае закономерности поликонденсации на границе раздела жидкость — газ отличаются от закономерностей поликонденсации на границе раздела жидкость — жидкость.

Как видно из рис. 2, в при газофазной поликонденсации зависимость выхода полимера от концентрации диамина в водной фазе проходит через максимум, а затем выход и вязкость не зависят от концентрации диамина в водной фазе.

Выход и вязкость полимера не зависят от концентрации гексаметилендиамина при достижении определенной концентрации диамина в водной фазе, что также является одной из особенностей газофазной поликонденсации.

Ход кривой (выход полимера — концентрация диамина) внешне напоминает аналогичную зависимость при абсорбции, сопровождающейся химической реакцией [5, 6], хотя до участка «насыщения» при газофазной поликонденсации имеется максимум.

Зависимость характеристической вязкости и выхода полигексаметиленоксамида от концентрации другого компонента — оксалилхлорида (в газовой фазе) дана в табл. 2. Из табл. 2 видно, что при увеличении концентрации оксалилхлорида в газовой фазе выход полимера уменьшается, а характеристическая вязкость растет.

Из табл. 2 также следует, что чем выше температура испарителя, тем меньше может быть (по сравнению с ним) температура в реакторе. Например: при температуре испарителя 10°  $\alpha_{исп} = 0,93$ , а это означает, что газовая смесь близка к насыщению, и, следовательно, температура в реакторе может быть лишь чуть ниже 10°. При температуре испарителя 58°  $\alpha_{исп} = 0,34$ .

Следовательно, температура в реакторе может быть значительно ниже, в частности она может быть равна (исходя из упругости паров) 36°.

Зависимость выхода и молекулярного веса полимера от высоты водного слоя при газофазной поликонденсации приведена в табл. 3. В данном случае опыт продолжался 15 мин. и объем водной фазы был равен 250 см<sup>3</sup>.

Из табл. 3 видно, что вязкость получающегося полиоксамида не зависит от высоты водного слоя, выход полимера также не зависит от высоты водного слоя после того, как высота водного слоя достигнет 5—15 мм.

Очевидно, что молекулярный вес полимера будет зависеть от высоты слоя лишь в том случае, если время пребывания пузырька газовой смеси в водной фазе (время контакта) будет соизмеримо со временем образования макромолекулы. Установленная нами независимость молекулярно-

го веса от высоты слоя указывает на то, что время образования макромолекулы меньше, чем время контакта. Для высоты 10 мм время контакта равно 0,05 сек. При очень малой высоте слоя молекулярный вес полимера, очевидно, должен зависеть от высоты слоя.

При рассмотрении механизма поликонденсации дихлорангидридов и диаминов на границе раздела жидкость — жидкость указывалось, что реакция проходит в органической фазе [7], причем неоднократно отмечалось, что одной из определяющих стадий реакции является диффузия диамина из водной фазы в органическую. Такой механизм при газофазной поликонденсации невозможен хотя бы потому, что органическая фаза здесь отсутствует.

Это отличие поликонденсации на границе раздела жидкость — газ от поликонденсации на границе жидкость — жидкость, очевидно, и определяет особенности газофазной поликонденсации.

Несмотря на ряд существенных отличий газофазной поликонденсации от обычной межфазной поликонденсации, оба метода поликонденсации имеют некоторые общие черты. К ним относятся следующие: 1) поликонденсация протекает при отсутствии эквимолярности реагирующих компонентов; 2) поликонденсация может применяться для получения термостойких полимеров; 3) выход и молекулярный вес при обоих методах поликонденсации зависят от pH водной фазы.

Эти общие черты газофазной и межфазной поликонденсации позволяют предполагать, что реакция газофазной поликонденсации, по-видимому, протекает в полимерной пленке.

Поликонденсация на границе раздела жидкость — газ может быть, как видно из изложенного выше, применена для легкогидролизующихся мономеров, имеющих низкую температуру кипения. Этот метод тем более может быть применен для систем с участием хлорангидридов, более стойких к гидролизу, чем оксалилхлорид.

Таблица 4

Константы диссоциации некоторых дикарбоновых кислот [9]

Кислота	Константа диссоциации		Литература <sup>1</sup>
	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	
Угольная	4,3·10 <sup>-7</sup>	5,6·10 <sup>-11</sup>	[10]
Щавелевая	5,9·10 <sup>-2</sup>	6,4·10 <sup>-5</sup>	—
Малоновая	1,9·10 <sup>-3</sup>	2,0·10 <sup>-6</sup>	—
Янтарная	6,5·10 <sup>-5</sup>	2,6·10 <sup>-6</sup>	—
Адициновая	3,7·10 <sup>-5</sup>	3,9·10 <sup>-6</sup>	[11]
Себациновая [12]	2,4·10 <sup>-5</sup>	2,6·10 <sup>-6</sup>	[11]
Терефталевая	3,1·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	[11]

<sup>1</sup> Указания на возможность получения полимеров на основе хлорангидридов кислот поликонденсацией на границе раздела жидкость — жидкость.

В патентной литературе [8] описан случай получения полигексаметиленмочевины на основе гексаметилендиамина и газообразного фосгена.

Поскольку фосген является хлорангидридом слабой кислоты (см. табл. 4) и, следовательно, является более стойким к гидролизу, то для поликонденсации с участием фосгена, очевидно, окажутся эффективными оба метода: как межфазный (жидкость — жидкость), так и газофазный (жидкость — газ).

В случае же сильно гидролизующихся компонентов единственно приемлемым методом поликонденсации является поликонденсация на границе раздела жидкость — газ.

Рассматриваемый нами случай газофазной поликонденсации можно сравнить с абсорбцией, сопровождающейся химической реакцией. В литературе [5, 6] приводились расчеты процессов абсорбции, сопровождающейся химическим взаимодействием. Но газофазная поликонденсация, наряду с внешним сходством с такого типа абсорбцией, имеет ряд существенных отличий от нее. Во-первых, при газофазной поликонденсации протекают одновременно два процесса — поликонденсация и гидролиз и, во-вторых, диффузия мономеров происходит через растущую полимерную пленку. Поэтому точный математический анализ газофазной поликонденсации представляет значительные трудности, хотя, видимо, и возможен в ряде частных случаев.

Изложенный здесь пример синтеза полигексаметиленоксамида является частным случаем газофазной поликонденсации. Этот метод несомненно может быть применен для синтеза целого ряда полимеров.

В экспериментальной части работы принимала участие А. П. Москвина.

### Выводы

1. Изучена газофазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела жидкость — газ) гексаметилендиамина и оксалилхлорида.
2. Показано, что методом газофазной поликонденсации можно получить высокомолекулярный ( $[\eta]$  до 1,0) полигексаметиленоксамид с большими выходами (до 50% по оксалилхлориду).
3. Изучены зависимости выхода и вязкости полимера от температуры реакции, концентрации диамина в водной фазе, концентрации оксалилхлорида в газовой фазе, высоты слоя водной фазы.
4. Установлено, что некоторые закономерности газофазной поликонденсации существенно отличаются от закономерностей поликонденсации на границе раздела жидкость — жидкость.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол,  
Владимир

Поступила в редакцию  
21 XI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Somers, Man-Made Text., 381, 60, 1956.
2. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 1745, 1960.
3. H. Staudinger, Ber., 41, 3563, 1908.
4. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. И. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
5. В. М. Рамм, Абсорбционные процессы в химической промышленности, Госхимиздат, 1951.
6. М. С. Немцов, Ж. прикл. химии, 35, 1075, 1960.
7. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 137, 299, 1959.
8. Пат. США 2816879.
9. Справочник химика, т. III, стр. 493—505.
10. Л. Александру, Л. Даскалу, Химия и технология полимеров, 2, 7—8, 226, 1960.
11. R. G. Beaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, L. Emerson, O. Wittbecker, J. Polymer Sci., 40, 326, 1959.
12. А. Е. Чичибабин, Основы начала органической химии, 1, Госхимиздат, 1954, стр. 448.

**POLYCONDENSATION AT THE LIQUID-GAS INTERFACE. I. CORRELATIONS  
IN THE GASPHASE SYNTHESIS OF POLYHEXAMETHYLENEOXAMIDE*****L. B. Sokolov, T. V. Kudim, L. V. Turetskii*****S u m m a r y**

The gasphase (liquid-gas interfacial) polycondensation of hexamethylenediamine and oxalyl chloride has been studied. It has been shown that by this method high molecular ( $[\eta]$  up to 1.0) polyhexamethyleneoxamide can be obtained in high yields (up to 50% based on oxalyl chloride). The relation between the yield and viscosity of the polymer and the reaction temperature, diamine concentration in the aqueous phase, oxalyl concentration in the gaseous phase and height of the layer of aqueous phase has been investigated. It has been found that certain relationships in the gas-liquid interfacial polycondensation reaction differ markedly from those of liquid — liquid interfacial polycondensation.