

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИОКСАМИДОВ

Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Л. И. Тугова

Нами сообщалось [1] о синтезе высокомолекулярных полиоксамидов методом газофазной поликонденсации (поликонденсация на границе раздела жидкость — газ). Принцип газофазного метода и основные закономерности синтеза алифатических полиоксамидов описаны ранее [2]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей газофазного синтеза ароматических полиоксамидов из оксалилхлорида и соответствующих диаминов. Синтез ароматических полиоксамидов методом газофазной поликонденсации представляет особый интерес, так как обычные методы синтеза полиоксамидов [3] не дают возможности получать высокомолекулярные ароматические полиоксамиды.

Экспериментальная часть

При изучении газофазного синтеза ароматических полиоксамидов нами исследовалось влияние температуры реакции, концентраций компонентов, высоты слоя водной фазы, pH водной фазы на выход и молекулярный вес (характеристическую вязкость) полимеров. Работа проведена на примере синтеза поли-*n*-фениленоксамида и поли-*m*-фениленоксамида.

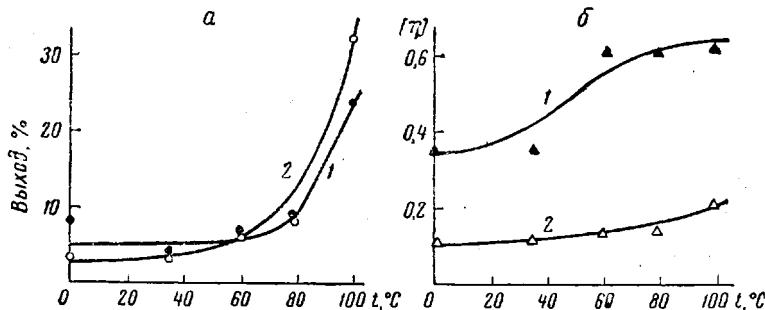


Рис. 1. Зависимость выхода (а) и молекулярного веса (характеристической вязкости) (б) полимеров от температуры реакции при газофазной поликонденсации:

1 — поли-*n*-фениленоксамид; 2 — поли-*m*-фениленоксамид

Методика заключалась, как и ранее, в барботировании смеси оксалилхлорида и азота через водный раствор диамина. Условия экспериментов были аналогичны ранее описанным, за исключением опытов по изучению влияния концентрации диамина, в которых для малых концентраций диамина объем водной фазы увеличивали таким образом, что начальное количество диамина, находящееся в растворе, было одинаково. На рис. 1 показано влияние температуры реакции на выход и молекулярный вес ароматических полиоксамидов при реакции газофазной поликонденсации. Из пред-

ставленных на рис. 1 кривых видно, что молекулярный вес и особенно выход полимеров при газофазной поликонденсации резко возрастают с повышением температуры реакции выше 60° . Для сравнения в табл. 1 приведены результаты синтеза поли-*n*-фениленоксамида методом межфазной поликонденсации.

Таблица 1

Зависимость выхода и молекулярного веса поли-*n*-фениленоксамида от температуры реакции при межфазной поликонденсации (вода — толуол) (концентрация хлорангидрида 0,15 моль/л, диамина 0,2 моль/л, продолжительность реакции 15 мин., объем каждой фазы 150 мл)

Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Выход, % от теории	[η]
5	6,2	0,37
20	7,2	0,35
40	8,6	0,37
60 *	6,3	0,32

* Исследование реакции при высоких температурах затруднено вследствие низкой температуры кипения оксалилхлорида (62°).

Сравнение результатов, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, показывает, что при газофазном синтезе ароматические полиоксамиды образуются с гораздо большими абсолютными значениями выхода и вязкости, чем при проведении реакции поликонденсации на границе жидкость — жидкость. Например, для поли-*n*-фениленоксамида

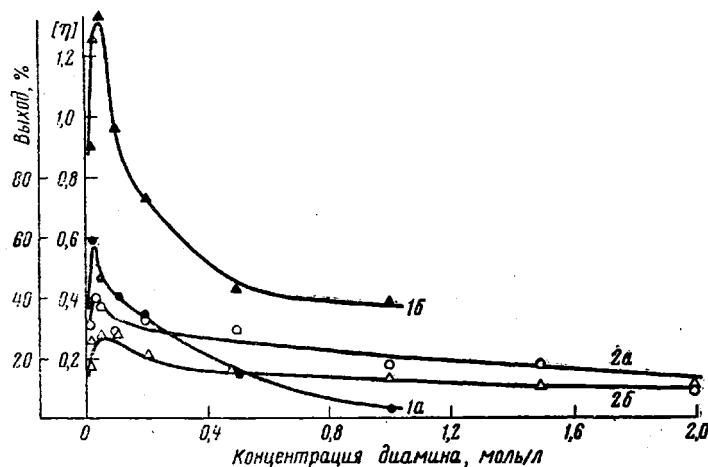


Рис. 2. Зависимость выхода (a) и молекулярного веса (характеристической вязкости) (b) полимеров от концентрации диамина в водной фазе при газофазной поликонденсации:

1 — поли-*n*-фениленоксамид; 2 — поли-*m*-фениленоксамид

вязкость достигает значений: при газофазной поликонденсации 0,63, при межфазной — 0,35; выход — при газофазной поликонденсации 24%, при межфазной — 7%. Аналогичная разница была отмечена нами и для алифатических полиоксамидов. Отмеченная ранее [2] особенность газофазной поликонденсации — увеличение выхода и вязкости полимеров с повышением температуры реакции — при газофазном синтезе ароматических полиоксамидов также сохраняется.

Влияние концентрации диамина в водной фазе на выход и молекулярный вес полимеров при газофазном синтезе ароматических полиоксамидов показано на рис. 2. Из этого рисунка видно, что концентрация диамина в водной фазе существенно влияет на выход и вязкость полимеров. В области малых концентраций диаминов (0,02—0,05 моль/л) на кривых зависимости выхода и вязкости от концентрации диамина имеются резко выраженные максимумы. С повышением концентрации диамина выход и молекулярный вес полимера уменьшаются сначала резко, а затем более плавно. Полученные для ароматических полиоксамидов зависимости выхода и вязкости от кон-

центрации диаминов в водной фазе в общих чертах совпадают с аналогичными зависимостями для полигексаметиленоксамида [2].

Зависимость выхода и молекулярного веса ароматических полиоксамидов от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе показана на рис. 3. Из рис. 3 видно, что

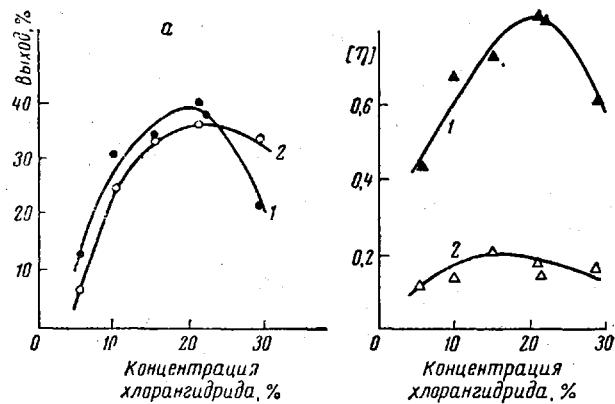


Рис. 3. Зависимость выхода (а) и молекулярного веса (характеристической вязкости) (б) полимеров от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе при газофазной поликонденсации:

1 — поли-*n*-фениленоксамид; 2 — поли-*m*-фениленоксамид

концентрация оксалилхлорида оказывает существенное влияние на выход и молекулярный вес полиоксамидов. С увеличением концентрации оксалилхлорида в газовой фазе выход и молекулярный вес полимеров сначала возрастают, а затем, пройдя через максимум, убывают. Представленные на рис. 3 зависимости выхода и молекулярного веса полимеров от концентрации оксалилхлорида для ароматических полиоксамидов значительно отличаются от аналогичных зависимостей для алифатических полиоксамидов [2], где выход полимера убывает с увеличением концентрации, а молекулярный вес возрастает до определенного предела.

В табл. 2 приведены результаты опытов по влиянию высоты слоя водной фазы на выход и молекулярный вес ароматических полиоксамидов при газофазном синтезе.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что молекулярный вес полимеров практически не зависит от высоты слоя водной фазы, но наблюдается увеличение выхода полимера, особенно в случае поли-4,4'-дифениленоксамида.

На рис. 4 показано влияние pH водной фазы на выход и молекулярный вес поли-

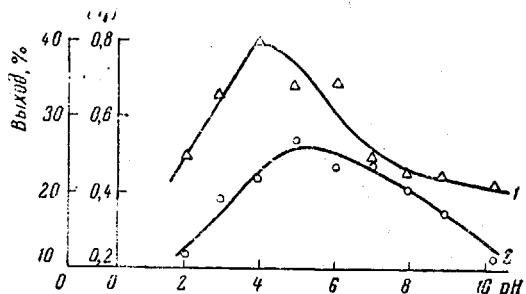


Рис. 4. Влияние pH водной фазы на выход (1) и молекулярный вес (характеристическую вязкость) (2) поли-*n*-фениленоксамида при газофазной поликонденсации

Зависимость выхода и молекулярного веса ароматических полиоксамидов от высоты слоя водной фазы при газофазной поликонденсации

Высота слоя, мм	Поли- <i>n</i> -фениленоксамид		Поли-4,4'-дифениленоксамид		Высота слоя, мм	Поли- <i>n</i> -фениленоксамид		Поли-4,4'-дифениленоксамид	
	выход, % от теории	[η]	выход, % от теории	[η]		выход, % от теории	[η]	выход, % от теории	[η]
20	13,0	0,67	27,0	1,62	130	22,6	0,62	—	—
50	22,0	0,64	—	—	180	27,0	0,67	—	—
100	23,6	0,62	—	—	280	—	—	56,0	1,37

n-фениленоксамида при газофазной поликонденсации. pH водной фазы задавали добавлением перед реакцией соответствующих количеств щелочи (NaOH) или кислоты (HCl). Характерной особенностью газофазного синтеза ароматических полиоксамидов является образование наиболее высокомолекулярных полимеров в кислых средах, что совпадает с ранее найденными закономерностями синтеза ароматических полиамидов методом межфазной поликонденсации [4]. Интересно отметить, что максимальный выход полимера получен также в кислой области.

Обсуждение результатов

При рассмотрении экспериментальных данных видно, что при газофазном синтезе полиоксамидов некоторые закономерности синтеза ароматических полиоксамидов отличаются от закономерностей синтеза алифатических полиоксамидов, а именно зависимости выхода и молекулярного веса от высоты слоя водной фазы и концентрации оксалилхлорида в газовой фазе.

Исходя из высказанного ранее [2] предположения о том, что реакция газофазной поликонденсации протекает в полимерной пленке, отмеченное выше отличие в газофазном синтезе ароматических и алифатических полиоксамидов можно объяснить различием свойств полимерных пленок, образующихся на границе раздела жидкость — газ.

В случае алифатических полиоксамидов в процессе реакции образуются весьма гибкие полимерные цепи, которые дают прочную эластичную пленку. Поскольку такая пленка образуется за очень короткое время, то вследствие затрудненной диффузии мономеров через такую пленку, количество полимера в ней (т. е. выход) не будет увеличиваться при дальнейшем прохождении газового пузырька через водную фазу, т. е. в этом случае выход не будет зависеть от высоты слоя водной фазы, что и наблюдается на опыте. В случае ароматических полиоксамидов в процессе реакции образуются жесткие полимерные цепи, и образованная ими пленка является жесткой и хрупкой. Во время прохождения пузырька газовой смеси через водную фазу такая жесткая пленка срывается с границы раздела фаз даже при малых деформациях газового пузырька. На обнажившейся границе раздела вновь идет реакция, и таким образом выход в этом случае увеличивается при увеличении высоты слоя водной фазы.

Различный характер полимерных пленок в случае полиоксамидов разных типов мы наблюдали визуально. При газофазном синтезе алифатических полиоксамидов водная фаза оставалась прозрачной, полимер собирался на поверхности ее в виде пены, при газофазном синтезе ароматических полиоксамидов полимер получался в виде порошка и по истечении некоторого времени распределялся по всему объему водной фазы. Влияние характера пленки оказывается также в опытах с добавками эмульгатора.

Ранее указывалось [5], что величина межфазного натяжения на границе раздела существенно влияет на молекулярный вес полимеров при межфазной поликонденсации.

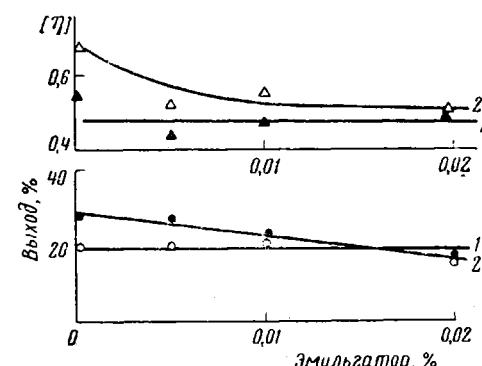


Рис. 5. Зависимость выхода и молекулярного веса (характеристической вязкости) полимеров от содержания эмульгатора в водной фазе при газофазной поликонденсации:

1 — полигексаметиленоксамид; 2 — полифениленоксамид

десации. Мы изучили влияние добавок эмульгатора (т. е. поверхностного натяжения) на молекулярный вес полиоксамидов при газофазной поликонденсации. Экспериментальные результаты приведены на рис. 5. Из данных, представленных на рис. 5, видно, что в слу-

чае полигексаметиленоксамида, образующего плотную и прочную полимерную пленку, молекулярный вес полимера практически не зависит от содержания эмульгатора в водной фазе. В этом случае полимерная пленка, сохранившись на границе раздела на всем пути прохождения пузырька через водную фазу, препятствует влиянию поверхностного натяжения на ход реакции. В случае же поли-*n*-фениленоксамида, образующего жесткую и непрочную полимерную пленку, выход и молекулярный вес полимера несколько уменьшаются с увеличением содержания эмульгатора в водной фазе. Это объясняется тем, что полимерная пленка срывается с границы раздела, и влияние поверхностного натяжения на молекулярный вес в этом случае проявляется в большей степени. Из сравнения результатов приведенных выше опытов и опытов, описанных ранее [5] о влиянии эмульгатора, видно, что величина поверхностного натяжения и характер полимерной пленки качественно одинаково влияют на поликонденсацию как при газофазном, так и при межфазном методе.

Различие в зависимостях выхода и молекулярного веса от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе при газофазном синтезе ароматических и алифатических полиоксамидов также, видимо, объясняется разным характером полимерной пленки.

Из всего сказанного следует, что характер полимерной пленки весьма сильно сказывается на реакции газофазного синтеза полиамидов. Это позволяет еще раз высказать предположение о том, что реакция газофазного синтеза полиамидов, как и межфазного, протекает в значительной степени в полимерной пленке. Этим объясняется то общее, что имеется в случаях межфазной и газофазной поликонденсации. Особенности же, имеющиеся у газофазной поликонденсации, вытекают из газообразного состояния одного из компонентов реакции.

В экспериментальной части работы принимали участие В. П. Иванова и Т. И. Дмитриева.

Выводы

1. Изучены зависимости выхода и молекулярного веса полиоксамидов от различных факторов при газофазной поликонденсации ароматических диаминов и оксалилхлорида.

2. Показано, что свойства полимерной пленки существенно влияют на реакцию газофазной поликонденсации.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 1744, 1960.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед. 3, 1369, 1961.
- J. A. Somers, Man-Made Text., 32, № 381, 60, 62, 1956.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 698, 1960.
- Л. В. Турецкий, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 3, 1449, 1961.

POLYCONDENSATION AT THE GAS—LIQUID INTERFACE. II. RELATIONSHIPS IN THE GAS-PHASE SYNTHESIS OF AROMATIC POLYOXAMIDES

L. B. Sokolov, L. V. Turetskii, L. I. Tugova

S u m m a r y

The yield and molecular weight of polyoxamides in the gas—phase (gas—liquid interface) polycondensation of aromatic diamines and oxalyl chloride have been investigated with respect to the action of various factors (reaction temperature, reactant concentration, height of the aqueous layer, and pH of the aqueous layer). It has been shown that the properties of the polymer film considerably influence the gas—phase polycondensation reaction.