

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1963

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
ЖИДКОСТЬ — ГАЗIII. О ГАЗОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИОКСАМИДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ
СРЕДАХ*Л. Б. Соколов, А. С. Астахова*

Метод газофазной поликонденсации (поликонденсации на границе раздела жидкость — газ) позволил получить высокомолекулярные полиоксамииды на основе оксалилхлорида [1]. Однако описанная ранее [2] методика синтеза полиоксамидов (барботирование газообразного оксалилхлорида через водный раствор диамина) имеет тот недостаток, что при наличии водной фазы происходит значительный гидролиз оксалилхлорида, что снижает выход и молекулярный вес получающегося полиоксамида. Указанная методика не позволяет работать при температурах выше температуры кипения воды, экспериментальные же данные [2] указывают, что с повышением температуры значительно увеличиваются молекулярный вес и выход полимеров. Применение воды в качестве растворителя для диамина создает также определенные затруднения при получении полиоксамидов из диаминов, плохо растворимых в воде (например, ароматических диаминов).

Таблица 1

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей на границе с водой,
воздухом или собственным паром [4]

Растворитель	Поверхностное натяжение $\sigma, \text{dyn} \cdot \text{см}^{-1}$		Примечание
	на границе с водой	на границе с возду- хом (в) или соб- ственным паром (п)	
Вода		72,7 (в)	
<i>n</i> -Октан	50,8	21,8 (п)	
Четыреххлористый угле- род	45,0	26,8 (в)	
<i>n</i> -Ксиол	36,4	28,4 (п)	
Хлороформ	27,7	27,1 (в)	
Диэтиловый эфир	9,7	16,9 (в)	
Этилацетат	6,3	23,9 (в)	
Спирт <i>n</i> -амиловый	4,8	26,0 (в)	
Спирт <i>n</i> -бутиловый	1,6	24,6 (п,в)	
Гликоль	0,0	45,8 (п)	
Пиридин	0,0	38,0 (в)	
Ацетон	0,0	23,7 (п,в)	
Спирт этиловый	0,0	22,7 (п)	

Успешно применяются при
межфазной поликонден-
сации

Редко применяются при
межфазной поликонден-
сации

Не применяются при меж-
фазной поликонденсации

Исходя из вышесказанного, было интересно изучить закономерности газофазного синтеза полиоксамидов, применяя в качестве жидкой фазы раствор диамина в органических растворителях.

Возможность получения высокомолекулярных полимеров на границе органический растворитель — газ вытекала из следующего. Ранее было показано [3], что необходимым условием образования высокомолекулярных полимеров при межфазной поликонденсации (на границе раздела жидкость — жидкость) является наличие довольно значительного поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Исходя из роли поверхностного натяжения при поликонденсации на границе раздела жидкость — жидкость, можно ожидать, что большое поверхностное натяжение необходимо и для поликонденсации на границе жидкость — газ.

В табл. 1 приводятся значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей на границе с водой, воздухом или собственным паром. Из таблицы видно, что на границе раздела органический растворитель — газ имеется достаточно большое поверхностное натяжение. Поэтому можно было ожидать, что газофазный синтез полиоксамидов в органических средах может привести к получению высокомолекулярного полимера с большим выходом.

Преимуществом подобного способа проведения поликонденсации является уменьшение гидролиза оксалилхлорида, возможность использования нерастворимых в воде диаминов и применение растворителей с высокой температурой кипения. Однако при газофазном синтезе в органических средах может иметь место гомогенная реакция между диамином и оксалилхлоридом в среде растворителя в результате значительной растворимости оксалилхлорида в органической фазе.

Подобная реакция вследствие резкого нарушения эквимолярности реагирующих веществ может привести к образованию низкомолекулярного продукта.

Таким образом, газофазный синтез полиоксамидов в органических средах может привести к получению или высокомолекулярного продукта, если будет преобладать реакция на границе раздела жидкость — газ, или низкомолекулярного продукта, если реакция будет протекать преимущественно в растворе.

Изучение газофазного синтеза полиоксамидов в органических средах проведено на примере синтеза полигексаметиленоксамида.

Методика и результаты опытов

Методика, примененная нами в настоящей работе, аналогична описанной ранее [2] и заключалась в барботировании газообразного оксалилхлорида в смеси с азотом через раствор диамина в органической жидкости. Во всех опытах парциальное давление оксалилхлорида в газовой смеси было меньше упругости пара оксалилхлорида при данной температуре. Образовавшийся полимер отфильтровывали, промывали и сушили, как указано в [2].

Нами исследовалось влияние природы растворителя, температуры реакции и концентраций исходных мономеров на выход и молекулярный вес (приведенную вязкость) получающегося полигексаметиленоксамида.

Влияние природы растворителя на выход и молекулярный вес полигексаметиленоксамида изучали при следующих условиях. Смесь азота и газообразного оксалилхлорида с концентрацией последнего 15% (по объему) со скоростью 1,5—2 л/час барботировали в течение 0,5 часа через 250 мл 0,1 М раствора диамина в соответствующем растворителе при температуре раствора диамина 110°. Если в качестве растворителя для диамина применяли воду, диоксан или этиловый спирт, то реакцию проводили при темпе-

ратуре на 3—5° ниже температуры кипения соответствующего растворителя.

В табл. 2 представлены результаты изучения влияния природы растворителя диамина на выход и молекулярный вес полигексаметиленоксамида.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что такие различные по химическому строению и полярности органические растворители, как *n*-октан, *n*-ксилол, хлорбензол и нитробензол, могут применяться для газофазного синтеза полиоксамидов.

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, не видно какой-либо связи между классом растворителя и выходом и молекулярным весом полиоксамида. Однако можно сказать, что применяемый органический растворитель не должен вызывать протекания побочных процессов. Так, не получен продукт в пиридине, видимо, вследствие того, что оксилихлорид дает с пиридином устойчивый комплекс [5]. Низкомолекулярный продукт получен при применении спиртов в качестве растворителя, возможно, вследствие конкурирующей реакции алкоголиза оксилихлорида.

Таблица 2

Влияние природы органического растворителя на выход и молекулярный вес полигексаметиленоксамида

наименование	Растворитель		Выход, % от теории	$\eta^4_{\text{прив}}$
	$\sigma, \text{дн}\cdot\text{см}^{-1}$	дипольный момент, дебаи		
Вода	72,7	1,84	24	1,08
Диметилформамид	—	—	3	0,40
<i>n</i> -Октан	21,8	0	52	0,31
<i>n</i> -Ксилол ²	28,4	0	34	0,24
Нитробензол	42,6	3,99	46	0,22
Хлорбензол	33,2	1,56	60	0,20
Дибутиловый эфир	16,9	1,22	34	0,20
Диоксан	35,4	0,45	36	0,16
<i>n</i> -Бутиловый спирт ^{1,2}	24,6	1,68	11	0,08
Этиловый спирт ^{1,3}	22,7	1,68	6	0,08
Пиридин	38,0	2,20	Продукта не получено	

¹ Время реакции 1,5 часа. ² Объем жидкой фазы 100 мл. ³ Концентрация диамина в жидкой фазе 0,5 моль/л. ⁴ Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в серной кислоте уд. веса 1,84.

На рис. 1 представлены зависимости выхода и молекулярного веса полигексаметиленоксамида от температуры реакции. В качестве растворителя для диамина применяли *n*-ксилол и нитробензол. Смесь азота и газообразного оксилихлорида с содержанием последнего 15% (по объёму) со скоростью 1,5—2 л/час в течение 0,5 часа барботировали через 100 мл раствора диамина с концентрацией 0,2 моль/л.

Как видно из рис. 1, выход и молекулярный вес полигексаметиленоксамида увеличиваются с повышением температуры, причем в интервале от 20 до 90° рост незначительный, в пределах 90—120° (для *n*-ксилола) и 90—150° (для нитробензола) наблюдается резкое увеличение выхода и молекулярного веса полимера. Зависимость выхода и молекулярного веса полимера от температуры для системы с раствором диамина в *n*-ксилоле и нитробензоле в качестве жидкой фазы аналогична той же зависимости для системы с водным раствором. Такая зависимость (увеличение выхода и молекулярного веса полимера с температурой) отмечалась ранее [2], как одна из характерных особенностей газофазной поликонденсации. Но следует также отметить, что абсолютное значение вязкости (молекулярного веса) полиоксамида при газофазном синтезе с применением органических растворителей меньше, чем в случае поликонденсации на гра-

нице с водным раствором в тех же условиях. Причина этого обсуждается ниже.

На рис. 2 представлена зависимость выхода и молекулярного веса полигексаметиленоксамида от концентрации диамина в органическом

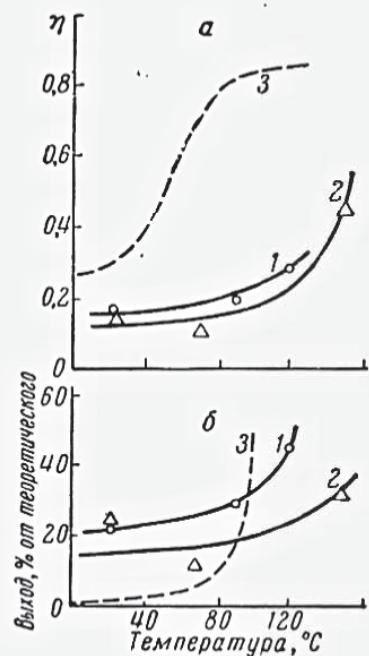


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (а) и выхода (б) полигексаметиленоксамида от температуры при газофазной поликонденсации в различных растворителях:
1 — *n*-ксилол; 2 — нитробензол; 3 — вода

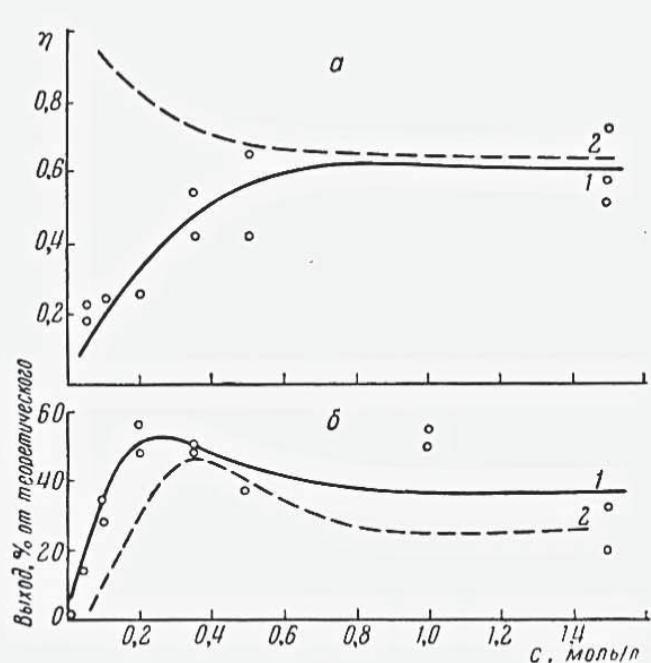


Рис. 2

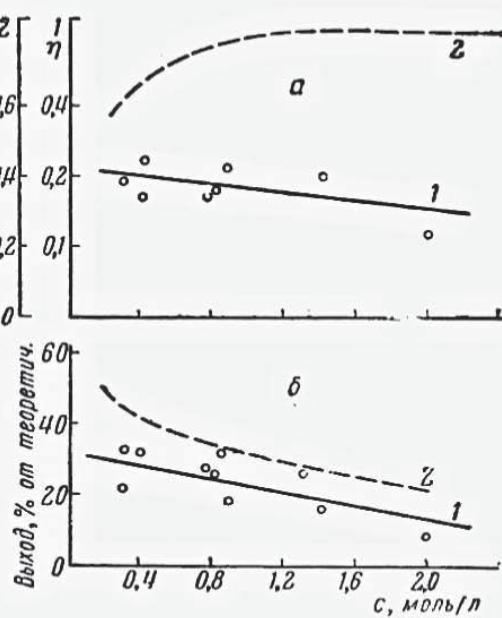
Рис. 2. Зависимость молекулярного веса (а) и выхода (б) полигексаметиленоксамида от концентрации (c) гексаметилендиамина в *n*-ксилоле (1) и воде (2) при газофазной поликонденсации

растворителе. Смесь азота и оксалилхлорида при концентрации последнего 15% (по объему) барботировали в течение 0,5 часа через 100 мл раствора диамина в *n*-ксилоле при 120°.

Выход полигексаметиленоксамида резко возрастает с увеличением концентрации диамина до 0,2 моль/л, после чего несколько уменьшается и почти не зависит от концентрации диамина при увеличении последней выше 0,35 моль/л. Молекулярный вес полигексаметиленоксамида с увеличением концентрации диамина увеличивается, причем при концентрациях выше 0,5 моль/л рост молекулярного веса незначителен.

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса (а) и выхода (б) полигексаметиленоксамида от концентрации (c) оксалилхлорида в газовой смеси при газофазной поликонденсации:

1 — *n*-ксилол; 2 — вода



Зависимость выхода и молекулярного веса полигексаметиленоксамида от концентрации оксалилхлорида в газовой фазе представлена на рис. 3.

Смесь азота и газообразного оксалилхлорида при разных концентрациях последнего барботировали со скоростью 1,5—2 л/час через 100 мл 0,2 M раствора гексаметилендиамина в *n*-ксилоле в течение 0,5 часа при 120°. Из рис. 3 видно, что выход и молекулярный вес полимера значительно понижаются с увеличением концентрации оксалилхлорида в газовой фазе.

Рис. 1—3 показывают, что в органических средах ряд зависимостей выхода и молекулярного веса полиоксамидов от условий процесса качественно совпадают с таковыми для водных сред, некоторые же несколько различаются.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные показывают, что методом газофазной поликонденсации при применении органических растворителей для диаминов можно получить достаточно высокомолекулярные (с приведенной вязкостью до 0,8) полиоксамиды.

Ниже приводятся результаты синтеза полигексамиленоксамида двумя различными способами—поликонденсацией в растворе *n*-ксилола и на границе раздела *n*—ксилол — оксалилхлорид (газ):

	Выход, % от теории	$\eta_{\text{прив}}$
Поликонденсация в растворе	60	0,2
Поликондексация на границе жидкость — газ	50	0,6

Синтез полимеров проводили при одинаковых концентрационных и температурных условиях. Полученные данные позволяют утверждать, что при газофазном синтезе в органических средах реакция поликонденсации протекает в основном на границе раздела жидкость — газ. Очевидно, что и в случае газофазной поликонденсации в органических средах граница раздела фаз играет роль регулирующего фактора.

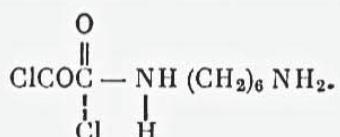
Однако указанные выше преимущества органического растворителя для диамина по сравнению с водой не оказали ожидаемого большого влияния на молекулярный вес и особенно выход полиоксамида. Выход, как правило, несколько выше, чем в случае газофазного синтеза полиоксамидов в водной среде. Молекулярный вес полимера в органических средах ниже, чем в водных растворах. Это явление объясняется влиянием некоторых факторов, которые осложняют протекание реакции поликонденсации в органических средах. К числу таких факторов относится прежде всего возможность протекания реакции в растворе. Образование полимера в растворе возможно вследствие довольно значительной растворимости оксалилхлорида в органической жидкости.

Наши экспериментальные данные показали, что при 120° в *n*-ксилоле растворяется до 30—40% общего количества барботируемого оксалилхлорида. Поскольку в растворе не соблюдается эквимолярности компонентов, то естественно, что образуется значительное количество низкомолекулярного продукта.

Применение органических растворителей несколько затрудняет процесс получения полимеров также вследствие выпадения в осадок большого количества соли диамина. В случае водной среды образующаяся соляно-кислая соль диамина растворяется в воде и не оказывает значительного влияния на ход реакции поликонденсации. Образование осадка соли диамина в органической среде резко снижает (ввиду значительной вязкости среды) возможность диамина диффундировать в зону реакции, что в определенной степени может затруднить образование высокомолекулярного продукта на границе раздела. Значительный разброс опытных данных в системах с органическим растворителем также объясняется большой вязкостью среды.

При газофазном синтезе полиоксамидов в органических средах повышается вероятность обрыва растущей полимерной молекулы в результате взаимодействия конечной аминогруппы с хлористым водородом. В водных системах хлористый водород может растворяться в воде и связываться находящимся в растворе диамином или щелочью (если реакция проводится в присутствии акцептора хлористого водорода). В органических средах хлористый водород связывается по месту выделения диамином или аминным концом полимерной молекулы.

Следует указать, что реакция поликонденсации в органических средах может идти с меньшей абсолютной скоростью, чем в водной среде, по следующей причине. Согласно Моргану [6], реакция образования полiamидов включает в себя образование промежуточного продукта строения



Поскольку промежуточный комплекс сильно поляризован, то полярность среды будет способствовать увеличению скорости отрыва протона. В водной среде в силу ее большой полярности, способности выполнять роль носителя протона и растворять хлористый водород, отщепление хлористого водорода от промежуточного комплекса будет протекать очень быстро. В органических же средах скорость отрыва протона будет меньше, чем в водной, и, следовательно, скорость образования полимера также будет меньшей.

Таким образом, газофазный метод синтеза полиоксамидов в органических средах позволяет получать достаточно высокомолекулярные продукты, но возможность протекания реакции образования полимера в растворе и выпадение соли диамина снижают молекулярный вес образующегося полимера.

Выводы

1. Показано, что газофазный метод синтеза полимеров применим для синтеза полиоксамидов при использовании в качестве растворителя диамина некоторых органических растворителей.
2. Изучено влияние некоторых факторов на выход и молекулярный вес полигексаметиленоксамида при газофазном синтезе в органических средах.
4. Установлено, что ряд факторов осложняет газофазный синтез полиоксамидов в органических средах.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
24 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 1744, 1960.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 3, 1369, 1961.
3. Л. В. Турецкий, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 3, 1449, 1961.
4. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1951 стр. 885—889, 894.
5. Англ. пат. 401 643; Chem, Zbl., 1934, II, 2133.
6. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.

POLYCONDENSATION AT THE GAS-LIQUID INTERFACE. III. THE GAS PHASE
SYNTHESIS OF POLYOXAMIDES IN ORGANIC MEDIA

L. B. Sokolov, A. S. Astakhova

S u m m a r y

The gas phase synthesis of polyoxamides with the use of certain organic solvents to dissolve the diamine has been described. The effect of the solvent species, reaction temperature and component concentration on the yield and molecular weight of the resultant polyhexamethyleneoxamide has been determined. It has been found that a solubility of oxalyl chloride in organic solvents and the formation of salts complicates the gas phase synthesis of polyoxamides in organic media.
