

УДК 542.953.5

**О ВЫБОРЕ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ***

Л. Б. Соколов

Метод поликонденсации на границе раздела жидкость — газ был ранее применен для синтеза некоторых полиоксамидов и полимочевин [1—3]. С целью выяснения возможностей и границ применения этого метода был осуществлен также синтез некоторых представителей других классов полимеров. Синтез полимеров проводили по методике, описанной в [1].

В табл. 1 приведен перечень полимеров, успешно синтезированных нами методом поликонденсации на границе раздела жидкость — газ.

Из табл. 1 видно, что достаточно большое число различных полимеров можно синтезировать методом поликонденсации на границе раздела жидкость — газ: полиамиды, в том числе фторированные полимочевины, политетиомочевины, политиоэфиры. При этом видно, что один и тот же полимер можно получить, исходя из различных мономеров: так, полиоксамиды можно получить, исходя как из оксалилхлорида, так и из оксалилфторида.

Синтез полимеров на основе производных фторированных дикарбоновых кислот (их хлор- и фторангидридов) наиболее целесообразен методом газофазной, а не межфазной, поликонденсации, поскольку введение фтора в молекулу карбоновой кислоты увеличивает ее силу и, следовательно, гидролизуемость ее галоидоангидридов, а также понижает их температуры кипения.

Очевидно, что приведенными в табл. 1 примерами не исчерпываются возможности этого способа поликонденсации. Таким образом, метод поликонденсации на границе раздела жидкость — газ является достаточно общим методом поликонденсации.

Ранее [1] отмечалось, что наиболее характерной особенностью поликонденсации на границе раздела жидкость — газ является температурная зависимость молекулярного веса и вязкости: при повышении температуры молекулярный вес и выход полимера, как правило, увеличиваются. (В случае межфазной поликонденсации имеет место обратная зависимость.)

Протекание поликонденсации на границе раздела жидкость — газ в указанных в табл. 1 случаях (кроме синтезов с применением недокиси углерода) доказывалось изучением зависимости выхода и молекулярного веса от температуры.

Отмеченная выше особенность поликонденсации на границе раздела жидкость — газ связывалась [1] с уменьшением растворимости газообразного компонента при повышении температуры и соответственно уменьшением относительной доли реакции гидролиза. Роль растворимости газооб-

* VIII сообщение из серии «Поликонденсация на границе раздела жидкость — газ».

Таблица 4

Полимеры, синтезированные поликонденсацией на границе раздела жидкость — газ

№ пп	Класс полимера	Исходные мономеры		Выход, % от теории (по хлорангидриду)	Вязкость полимера
		в водной фазе	в газовой фазе		
1	Алифатические полиамиды	Гексаметилендиамин	Оксалилхлорид	58 (м)	1,1 (м) в H_2SO_4
2		То же	Оксалилфтогид	17 (e)	0,8 (e) в H_2SO_4
3		»	Фосген	68 (м)	0,82 (м) в H_2SO_4
4		»	Недокись углерода	40—80 (м)	1,1 (м) в H_2SO_4
5		Декаметилендиамин	Оксалилхлорид	—	0,5 (м) в H_2SO_4
6	Ароматические полиамиды	<i>n</i> -Фенилендиамин	То же	66 (м)	1,44 (м) в HSO_3Cl
7		<i>m</i> -Фенилендиамин	»	40 (м)	0,28 (м) в H_2SO_4
8		Бензидин	»	56 (м)	1,62 (м) в HSO_3Cl
9		<i>n</i> -Ксилилендиамин	»	21 (e)	0,42 (e) в HSO_3Cl
10	Алифатические политиоамиды	Гексаметилендиамин	Тиофосген	23 (м)	0,44 (м) в <i>m</i> -крезоле
11	Ароматические политиоамиды	<i>n</i> -Фенилендиамин	То же	42 (м)	0,29 (м) в <i>m</i> -крезоле
12	Алифатические политиоэфиры	Пентаметилендитиол	Оксалилхлорид	40 (м)	0,53 (м) в тетрахлорэтане
13	Фторированные полиамиды	Этилендиамин	Дихлорангидрид перфтор-адипиновой кислоты	—	0,12 (e) в H_2SO_4
14		Гексаметилендиамин	То же	—	0,53 (e) в H_2SO_4
15		<i>m</i> -Фенилендиамин	»	40 (м)	0,46 (e) в H_2SO_4
16		<i>n</i> -Фенилендиамин	»	30 (e)	0,64(e) в HSO_3Cl

П р и м е ч а н и я: 1) для случаев 1, 3, 6—9 даны значения характеристических вязкостей; для случаев 4, 5, 10—16 — приведенные вязкости 0,5%-ных растворов; 2) м — максимальный выход и вязкость из многих опытов, е — данные единичного опыта.

разного компонента при гетерофазной поликонденсации можно оценить полуоколичностроенно.

Если предположить, что реакция образования полимера при поликонденсации протекает в полимерной пленке или на границе раздела (не в объеме), а реакция гидролиза, безусловно, протекает в водной фазе, то для случая, когда обе реакции протекают с избытком диамина и воды, их можно рассматривать как реакции первого порядка:

$$v_p = A_1 c_{XA} e^{-E_p/RT}, \quad (1)$$

$$v_r = A_2 c'_{XA} e^{-E_r/RT}, \quad (2)$$

где c_{XA} , c'_{XA} — концентрации хлорангидрида в газовой фазе и в объеме жидкой фазы соответственно; A_1 , A_2 — коэффициенты; E_p , E_r — энергии активации реакции роста и гидролиза соответственно.

Очевидно, что

$$c'_{XA} = c_{XA} e^{\pm Q/RT}, \quad (3)$$

где Q — теплота растворения.

Следовательно

$$v_r = A_2 c_{XAA} e^{-(E_r \pm Q)/RT}, \quad (4)$$

Для соотношения v_p / v_r получим

$$\frac{v_p}{v_r} = A e^{-(E_p - (E_r \pm Q))/RT}. \quad (5)$$

Учитывая разные знаки теплот растворения жидкостей и газов в жидкостях, получим, что показатель экспоненты для случая межфазной поликонденсации равен

$$-(E_p - (E_r - Q)) / RT, \quad (6)$$

а для поликонденсации на границе раздела жидкость — газ

$$-(E_p - (E_r - Q)) / RT. \quad (7)$$

По уравнению (7) можно рассчитать случай поликонденсации на границе раздела жидкость — газ системы гексаметилендиамин — фосген [3]. Для указанной системы выход, а следовательно, и отношение v_p / v_r , не меняются с температурой. Следовательно, в этом случае

$$E_p - (E_r - Q) = 0.$$

По данным [4], теплота растворения фосгена Q в воде равна ~ 7 ккал/моль. Следовательно, в рассматриваемом случае

$$E_r - E_p = 7 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 2

Перечень систем, не применимых для поликонденсации на границе раздела
жидкость — газ

Класс полимера	Компоненты		Вероятная причина неприменимости метода поликонденсации на границе раздела жидкость — газ
	в водной фазе	в газовой фазе	
Алифатические полiamиды	Этилендиамин	Оксалилхлорид	Образование циклических продуктов
	Пиперазин Гексаметилендиамин	То же Хлорангидриды высших дикарбоновых кислот	Причина не ясна Малая упругость пара газообразного мономера
Ароматические полiamиды	<i>n</i> -Фенилендиамин	Фосген	Малая скорость основной реакции, значительная растворимость фосгена в воде
Ароматические полизэфиры	Дифенолы, в том числе в алкогольной форме	Оксалилхлорид	Малая скорость основной реакции, сильный гидролиз оксалилхлорида и полимера
То же	То же	Фосген	Малая скорость основной реакции, значительная растворимость фосгена в воде

Приняв для E_r величину 12 ккал/моль, указанную в [5] для целого ряда хлорангидридов, получим для E_p значение 5 ккал/моль, достаточно хорошо качественно согласующееся с данными Воробьева и Курицына [6], которые нашли для реакции анилина и бензоилхлорида величину $E_p = 6,3$ ккал/моль в среде нитробензола.

Следует отметить, что только предположение о протекании реакции роста на границе раздела фаз и реакции гидролиза в объеме приводит к вышеуказанным соотношениям. Если предположить протекание обеих

реакций в объеме фаз, то в уравнение (5) не войдет теплота растворения и оба случая — межфазная поликонденсация и поликонденсация на границе раздела жидкость — газ становятся неотличимыми, что противоречит опытным данным.

При опробовании метода поликонденсации на границе раздела жидкость — газ для синтеза некоторых классов полимеров было найдено, что отдельные полимеры получить этим методом нельзя. Перечень систем, к которым этот метод поликонденсации оказался неприменимым, приведен в табл. 2.

Анализируя данные табл. 1 и 2, можно сделать качественные выводы относительно требований к реакционным системам, применяемым при поликонденсации на границе раздела жидкость — газ.

Системы и компоненты, применяемые при проведении газофазной поликонденсации должны отвечать следующим требованиям: 1) высокая скорость основной реакции поликонденсации; 2) сравнительно высокая упругость паров газообразного компонента при температуре опыта; 3) возможно меньшая растворимость газообразного компонента в жидкой фазе.

Высокая скорость химической реакции необходима для перевода реакции в диффузационную область, поскольку преимущества рассматриваемого способа, как и межфазного, вытекают из диффузационной природы процесса, обеспечивающей направленную подачу мономеров в зону реакции и вследствие этого регулируемый рост полимерных цепей.

Высокая упругость газообразного компонента необходима для создания необходимой концентрации газообразного компонента, поскольку для получения полимера с максимальными значениями молекулярного веса с большими выходами необходимо оптимальное значение концентраций компонента в газовой фазе [2].

Малая растворимость газообразного компонента в жидкой фазе необходима для подавления реакции в объеме фаз, особенно при не очень высокой скорости основной реакции. Так, при применении системы *n*-фенилендиамин — тиофосген реакция протекает на границе раздела фаз, а для системы *n*-фенилендиамин — фосген — в объеме фаз, несмотря на большую сравнительную реакционную способность последней системы. Это объясняется тем, что тиофосген плохо растворим в воде, в то время как растворимость фосгена в воде значительна (10 г/л · ат).

В перечне требований к мономерам, применяемым при поликонденсации на границе раздела жидкость — газ, отсутствует требование стойкости мономеров, применяемых в газовой фазе, к гидролизу.

Роль гидролиза при поликонденсации на границе раздела жидкость — газ кажется нам более сложной. С одной стороны, гидролиз, как побочная реакция, будет понижать как выход, так и молекулярный вес полимера; с другой стороны, гидролиз будет препятствовать переходу газообразного компонента в объем водной фазы и тем самым может уменьшать количество низкомолекулярного продукта, получающегося в объеме фаз. Вероятно, роль гидролиза при различных конкретных случаях может быть различной.

Выводы

1. Дано объяснение температурной зависимости при поликонденсации на границе раздела жидкость — газ.

2. Дан перечень систем, применяемых при поликонденсации на границе раздела жидкость — газ и сформулированы требования для их выбора.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 3, 1369, 1961.
2. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Л. И. Тугова, Высокомолек. соед., 4, 1817, 1962.
3. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 6, 346, 1964.
4. W. H. Manogue, R. L. Pigford, Amer. Institute Chem. Engng. J., 6, 494, 1960.
5. Tables of Chemical kinetics Homogeneous Reactions NBS, Washington, 1951.
6. Н. К. Воробьев, Л. В. Курцин, Изв. высш. уч. завед., химия и химич. технол., 6, 591, 1963.

SELECTION OF REACTION SYSTEMS FOR GAS PHASE POLYCONDENSATION

L. B. Sokolov

Summary

The systems used for the synthesis of polycondensation polymers by gas—liquid interfacial polycondensation have been listed. An explanation has been given of the temperature dependence of the yield and molecular weight of the product in the gas—liquid interfacial condensation reaction, based on accounting for the heat of dissolution. Requirements to monomers used in gas-liquid interfacial polycondensation have been formulated.