

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 2

УДК 541.64+678.67

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

VII. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА АЛИФАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИМОЧЕВИН

*Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий*

Закономерности газофазной поликонденсации, изученные на примере синтеза полиоксамидов [1, 2], показали, что метод поликонденсации на границе раздела жидкость — газ обладает рядом только ему присущих особенностей. Для более полного выяснения особенностей газофазной поликонденсации представляет интерес изучение закономерностей газофазного синтеза полимочевин на основе соответствующих диаминов и фосгена. Указания на применение газообразного фосгена для синтеза полимочевин имеются в патентной литературе [3], однако закономерности этого процесса не изучены. В настоящей работе на примере синтеза полигексаметиленмочевины исследованы закономерности синтеза полимочевин на границе раздела жидкость — газ.

Экспериментальная часть

На рис. 1 схематически изображена установка для синтеза полимочевин методом газофазной поликонденсации. Газовая смесь, состоящая из азота и фосгена, поступает в герметичный реактор, где барботирует через водный раствор диамина. Непропарировавшие газы и газообразные продукты реакции отводятся из реактора в поглотительную склянку с анилином. Анилин способен количественно реагировать с фосгеном, образуя дифенилмочевину, что позволяет судить о выходе непрореагированного фосгена из реактора. Контроль за расходом газов осуществлялся при помощи реометров. Во время опытов реактор термостатировался.

В работе использован технический гексаметилендиамин, очищенный перегонкой в вакууме в атмосфере инертного газа, т. пл. 40,3°; фосген применялся технический.

Основные условия опытов следующие: концентрация фосгена в газовой фазе 9 об. %, концентрация диамина в водной фазе 0,2 моль/л, скорость подачи газовой смеси 2,7 л/час, объем водной фазы 600 мл, высота водного слоя 340 мм, внутренний диаметр барботера 5 мм, температура реакции 90°, продолжительность опыта 2 часа. Условия, изменяемые при эксперименте, приводятся вместе с результатами экспериментов. Обработка полученного полимера аналогична описанной ранее [1].

В работе исследованы те же закономерности, что и при синтезе полиоксамидов [1, 2].

Влияние температуры реакции на выход и молекулярный вес полигексаметиленмочевины при газофазной поликонденсации представлено на рис. 2, а. Из приведенных на рис. 2, а данных видно, что молекулярный вес полимера возрастает с повышением температуры реакции. Подобная закономерность уже наблюдалась при газофазном синтезе полиоксамидов. Одновременно следует отметить, что влияние температуры реакции на молекулярный вес полимера при газофазном синтезе существенно отличается от влияния температуры реакции на молекулярный вес полигексаметиленмочевины в случае проведения реакции поликонденсации на границе раздела жидкость — жидкость, приведенного в литературе [4],

где с повышением температуры реакции молекулярный вес полимера уменьшается. Следовательно, при газофазном синтезе полигексаметиленмочевины сохраняется уже отмеченная ранее [1, 2] характерная особенность газофазной поликонденсации — увеличение молекулярного веса

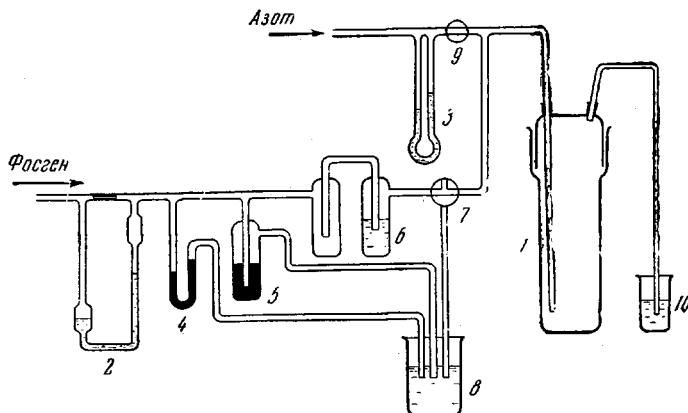
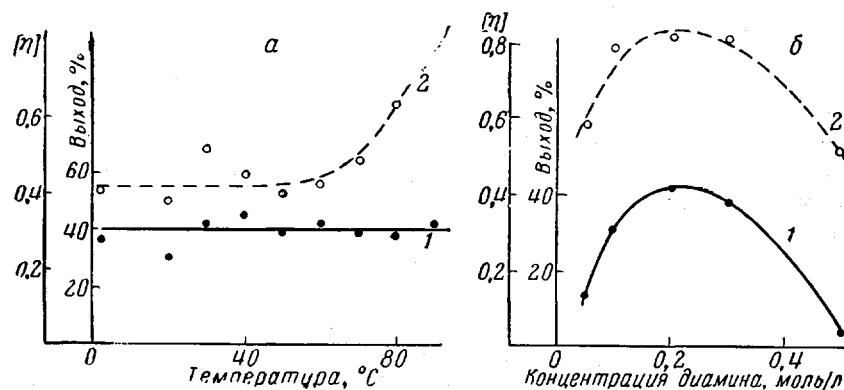


Рис. 1. Схема установки для синтеза полимочевин методом газофазной поликонденсации:

1 — реактор; 2 — реометр для фосгена; 3 — реометр для азота; 4 — манометр; 5 — гидравлический затвор; 6 — промывалка для фосгена; 7 — кран трехходовой; 8 — склянка со щелочью; 9 — кран одноходовой; 10 — поглотительная склянка

полимера с повышением температуры реакции. Из рис. 2, а также видно, что температура реакции не влияет на выход полигексаметиленмочевины, что существенно отличает газофазный синтез полигексаметиленмочевины от газофазного синтеза полиоксамидов, где наблюдается значи-



максимумы. Характер кривых, представленных на рис. 2, б, качественно совпадает с соответствующими кривыми для ароматических полиоксамидов [2].

Зависимость выхода и молекулярного веса полигексаметиленмочевины при газофазном синтезе от концентрации фосгена в газовой фазе показана на рис. 3, из которого видно, что при определенных концентрациях фосгена в газовой смеси выход и молекулярный вес полимера имеют максимальные значения. Следует обратить внимание на то, что с повышением температуры реакции максимум по выходу смещается в сторону более высоких концентраций фосгена, в то время как максимум по молекулярному весу при разных температурах реакции наблюдается при одной и той же концентрации фосгена в газовой фазе (9 об.% или 0,0044 моль / л). Зависимость выхода и молекулярного веса полигексаметиленмочевины от концентрации фосгена в газовой фазе также качественно совпадает с аналогичными данными по синтезу ароматических полиоксамидов.

В табл. 1 представлена зависимость выхода и молекулярного веса полигексаметиленмочевины от высоты слоя водной фазы, качественно совпадающая с результатами, полученными для алифатических полиоксамидов [1].

Таблица 1

**Влияние высоты слоя водной фазы на выход и молекулярный вес полигексаметиленмочевины при газофазной поликонденсации**

Высота слоя, мм	Выход полимера, % от теории	Вязкость раствора полимера в $H_2SO_4$	
		% от 0,5%-ного раствора	[η]
40	31,8	1,41	0,69
100	53,7	1,38	0,64
230	56,5	1,43	0,72
330	55,4	1,45	0,74

При изучении влияния pH водной фазы на газофазный синтез полигексаметиленмочевины установлено, что полимер с максимальным выходом и молекулярным весом может быть получен в щелочной среде, что типично для случаев проведения реакции поликонденсации на границе раздела фаз с применением алифатических диаминов.

### Обсуждение результатов

Анализируя полученные экспериментальные результаты, следует прежде всего остановиться на факте независимости выхода полигексаметиленмочевины от температуры реакции при газофазной поликонденсации (см. рис. 2, а), что существенно отличает газофазный синтез алифатических полимочевин от газофазного синтеза полиоксамидов. Для объяснения этого экспериментального факта прежде всего необходимо сравнить свойства оксалилхlorida и фосгена, их химическую активность. Приближенно реакционную способность этих мономеров можно характеризовать при помощи констант диссоциации соответствующих кислот. Для угольной кислоты  $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ , для щавелевой  $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$  [5], т. е. можно с достаточной уверенностью полагать, что оксалилхlorид значительно активнее фосгена в реакции гидролиза. Следовательно, можно ожидать, что вследствие меньшей химической активности фосген окажется более стойким к гидролизу, чем

оксалилхлорид. Действительно, известно [6], что фосген при температурах 0—40° значительно растворим в воде и существует некоторое время в водных растворах, не гидролизуясь.

При использовании для реакции поликонденсации хлорангидридов в газообразном состоянии, наряду с поликонденсацией на границе раздела жидкость — газ возможно растворение газообразного компонента в водной фазе и, вследствие этого, существует вероятность протекания реакции поликонденсации в некотором объеме водной фазы, однако со всеми особенностями, обусловленными наличием диффузионного торможения. Чем более стойк хлорангидрид к гидролизу, тем более вероятна реакция поликонденсации в объеме водной фазы. Повышение температуры реакции ведет к уменьшению растворимости хлорангидрида в водной фазе, вследствие чего, с одной стороны, понижается выход полимера в результате уменьшения поликонденсации в объеме водной фазы, а с другой стороны, уменьшается количество гидролизуемого хлорангидрида, что ведет к повышению выхода полимера в результате увеличения поликонденсации на границе раздела фаз. При применении для газофазного синтеза оксалилхлорида, весьма нестойкого к гидролизу, существенное влияние на выход полимера оказывает лишь реакция поликонденсации на границе раздела фаз. При использовании для газофазной поликонденсации фосгена, более стойкого к гидролизу, существенное влияние на выход полимера оказывают оба процесса. Этим можно объяснить различное влияние температуры реакции на выход полимера при газофазном синтезе полиоксамидов и полимочевин.

Что касается зависимости молекулярного веса полимера от температуры при газофазной поликонденсации, то нужно указать, что так как с повышением температуры реакция поликонденсации протекает преимущественно на границе раздела фаз, то тем самым уменьшается вероятность гидролиза образующихся олигомеров и возрастает продолжительность роста макромолекул. Это приводит, в конечном счете, к образованию более высокомолекулярных полимеров. Только проведение реакций газофазной поликонденсации при высоких температурах позволяет получать высокомолекулярные алифатические полимочевины.

Большой интерес представляет также анализ экспериментальных данных о влиянии концентраций компонентов в объеме фаз на молекулярный вес полигексаметиленмочевины. Интересно отметить, что в условиях образования наиболее высокомолекулярного полимера (условия, соответствующие максимумам по молекулярному весу на рис. 2, б и 3) отношение концентрации диамина в водной фазе  $c_{da}$  к концентрации хлорангидрида в газовой фазе  $c_{xa}$  остается постоянным во всех случаях.

В табл. 2 приведены соответствующие расчеты отношения  $c_{da} / c_{xa}$  как по нашим экспериментальным данным, так и по литературным данным для некоторых случаев межфазной поликонденсации. Приведенные в табл. 2 данные говорят о том, что постоянство отношения  $c_{da} / c_{xa}$  для каждой конкретной системы в условиях образования полимеров максимального молекулярного веса характерно для поликонденсации на границе раздела фаз.

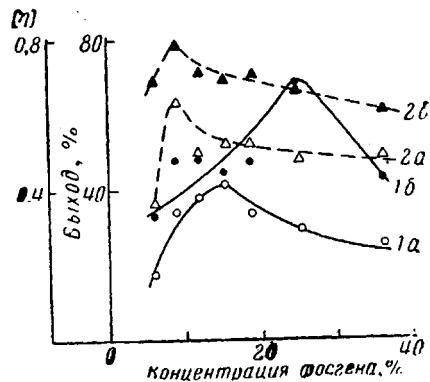


Рис. 3. Зависимость выхода (1 $a$  и 1 $b$ ) и молекулярного веса (характеристической вязкости) (2 $a$  и 2 $b$ ) полигексаметиленмочевины от концентрации фосгена в газовой фазе при газофазной поликонденсации

Температура реакции: а — 25°, б — 90°

Таблица 2

Расчет отношения  $c_{\text{да}}/c_{\text{xa}}$  в условиях образования наиболее высокомолекулярных полимеров для некоторых случаев поликонденсации на границе раздела фаз

Система	Концентрация компонентов, моль/л		[η]	$\frac{c_{\text{да}}}{c_{\text{xa}}}$	Источник данных для расчета
	$c_{\text{да}}$	$c_{\text{xa}}$			
Гексаметилендиамин (водный раствор) — фосген (газ)	~0,2 0,2 0,2	0,0044 0,0044 0,0044	0,82 0,64 0,78	45 45 45	Рис. 2, б, кривая 2 Рис. 3, кривая 2а Рис. 3, кривая 2б
Гексаметилендиамин (водный раствор) — себацильный хлорид (раствор в $\text{CCl}_4$ )	0,1 0,4 0,8 1,4 0,39 0,78 1,36	0,015 0,060 0,120 0,240 0,059 0,120 0,246	1,56 1,75 1,35 1,25 1,42 1,37 1,24	6,7 6,7 6,7 5,9 6,6 6,5 5,5	[7] [7] [7] [7] [8] [8] [8]

Указанная особенность может быть объяснена, если исходить из диффузионной природы поликонденсации на границе раздела фаз. На диффузионный характер процессов при газофазной поликонденсации указывалось ранее [2].

Наиболее высокомолекулярный полимер образуется тогда, когда в зоне реакции соблюдается эквимолярность компонентов. В этом случае количество хлорангидрида  $N_{\text{xa}}$  в зоне реакции равно количеству диамина  $N_{\text{да}}$ :

$$N_{\text{xa}} = N_{\text{да}} \quad (1)$$

С некоторым приближением, исходя из общих законов диффузии [9], для случая диффузии компонентов в набухшей полимерной пленке имеем:

$$dN / dt = D (dc / d\delta) \quad (2)$$

или в случае установившегося диффузионного потока

$$dN / dt = (D / \delta) (c - c'), \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии компонента;  $c$  и  $c'$  — концентрации компонентов соответственно в объеме фаз и в зоне реакции;  $\delta$  — толщина слоя, через который диффундирует компонент;  $t$  — время.

Из уравнений (1) и (3) следует:

$$\frac{D_{\text{xa}}}{\delta_{\text{xa}}} (c_{\text{xa}} - c'_{\text{xa}}) = \frac{D_{\text{да}}}{\delta_{\text{да}}} (c_{\text{да}} - c'_{\text{да}}) \quad (4)$$

Очевидно, что в каждом случае отношение  $D / \delta$  постоянно.  $D / \delta = k$ , где  $k$  — частный коэффициент массопередачи. Учитывая, что реакция значительно быстрее диффузии (иначе не было бы диффузионного торможения), можно полагать, что  $c_{\text{xa}} \gg c'_{\text{xa}}$  и  $c_{\text{да}} \gg c'_{\text{да}}$ , и тогда, пренебрегая величинами  $c'_{\text{xa}}$  и  $c'_{\text{да}}$ , из уравнения (4) имеем:

$$\frac{k_{\text{xa}}}{k_{\text{да}}} = \frac{c_{\text{да}}}{c_{\text{xa}}} \quad (5)$$

Очевидно, что для каждой конкретной системы отношение  $k_{\text{xa}} / k_{\text{да}}$  постоянно, а значит постоянно и отношение  $c_{\text{да}} / c_{\text{xa}}$ , как это и видно из табл. 2.

Из уравнения (4) также следует:

$$\frac{\delta_{\text{да}}}{\delta_{\text{xa}}} = \frac{c_{\text{да}}}{c_{\text{xa}}} \cdot \frac{D_{\text{да}}}{D_{\text{xa}}} \quad (6)$$

Приближенное значение отношения  $D_{\text{да}} / D_{\text{xa}}$  может быть рассчитано по общим формулам для коэффициентов диффузии [9]; для системы гексаметилендиамин — фосген  $D_{\text{да}} / D_{\text{xa}} \approx 0,6$ . Тогда из уравнения (6) для этой же системы следует, что отношение  $\delta_{\text{да}} / \delta_{\text{xa}} = 25—30$ . Полученное значение отношения толщин диффузионных слоев говорит о том, что в случае газофазной поликонденсации реакция протекает в непосредственной близости к газовой фазе. Поэтому реакция газофазной поликонденсации определяется в первую очередь подводом диамина в зону реакции. Это положение удовлетворительно согласуется с результатами, полученными при изучении газофазного синтеза сополимеров на основе диаминов и одного хлорангидрида [10].

Выше отмечалось, что закономерности газофазного синтеза алифатических полимочевин в некоторых случаях совпадают с закономерностями газофазного синтеза алифатических полиоксамидов, а в других случаях качественно совпадают с закономерностями синтеза ароматических полиоксамидов. Ранее [2] указывалось на роль полимерной пленки в процессе газофазной поликонденсации. Исходя из этого, можно полагать, что при газофазном синтезе алифатических полимочевин, занимающих по характеру образующейся полимерной пленки как бы промежуточное положение между алифатическими и ароматическими полиоксамидами, могут проявляться закономерности, характерные как для алифатических, так и для ароматических полиоксамидов.

В экспериментальной работе участвовали Л. И. Тугова и В. П. Иванова.

#### Выводы

1. Изучены закономерности газофазного синтеза алифатических полимочевин. Показано, что основные закономерности синтеза являются общими для газофазного синтеза полимеров.

2. Показано, что в условиях образования полимера максимального молекулярного веса отношение концентраций компонентов в объеме фаз есть величина постоянная для каждой конкретной системы.

Научно-исследовательский  
институт синтетических смол  
т. Владимир

Поступила в редакцию  
24 I 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 3, 1369, 1961.
- Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Л. И. Тугова, Высокомолек. соед., 4, 1817, 1962.
- Е. Л. Wittbecker, пат. США 2186879.
- Л. Александру, Л. Даскалу, Химия и технология полимеров, 2, 226, 1960.
- Справочник химика, т. III, стр. 493—505.
- W. H. Manogue, R. L. Pigford, A. I. Ch. E. Journal, 6, 3, 494, 1960.
- P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
- Е. Е. Magat, пат. США 2831834.
- Я. Чуборовский, Процессы химической технологии. Госхимиздат, Л., 1958, стр. 552—571.
- Л. В. Турецкий, Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, об. Гетеропенные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, 107.

#### POLYCONDENSATION AT THE GAS-LIQUID INTERFACET VII. RELATIONSHIPS IN THE GAS PHASE SYNTHESIS OF ALIPHATIC POLYUREAS

L. B. Sokolov, L. V. Turetskii

#### Summary

Relationships in the gas phase synthesis of aliphatic polyureas have been investigated. It has been shown that the principal features of gas phase condensation hold in this case also. Based on an experimental analysis of experimental and published data, it has been shown that under the conditions of maximum molecular weight formation of the polymers the ratio of the concentrations of the components in the phase volume is a constant value for each definite system. It has been suggested that diffusion of the diamine in the reaction zone is a determinative factor in gas phase polycondensation.