

## ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXII. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИАМИДА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

**Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев,  
П. А. Алиевский**

## Полученные результаты

В предыдущей статье [1] нами были показаны некоторые отличия реакции получения полиамидов на границе раздела двух несмешивающихся растворителей от обычного способа получения полиамидов поликонденсацией в расплаве. Основное отличие заключается в неравновесном характере первой реакции.

Целью настоящей работы было исследование влияния ряда факторов (времени и интенсивности перемешивания, концентрации исходных реагентов, температуры реакции, природы растворителя и средств, поглощающих кислоту, выделяющуюся при проведении реакции) на молекулярный вес и выход полиамидов в реакции неравновесной поликонденсации. При неравновесной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов на поверхности раздела несмешивающихся растворителей мгновенно образуется пленка полиамида.

Нами исследовалась поликонденсация гексаметилендиамина, растворенного в воде, содержащей расчетное количество едкого натра для поглощения выделяющейся при поликонденсации кислоты, и хлорангидрида адипиновой кислоты, растворенного в несмешивающемся с водой растворителе. Молярное соотношение реагентов составляло 1 : 1, температура реакции  $\sim 22^\circ$ .

На рис. 1 и 2 показана зависимость изменения молекулярного веса и выхода полиамида от концентрации исходных реагентов. Опыты проводили как при перемешивании исходных растворов (при скорости мешалки  $\sim 7500 \text{ об/мин.}$ ), так и без перемешивания. В первом случае полимер получался в виде отдельных кусочков, а во втором — в виде непрерывной пленки. В качестве растворителя для хлорангидрида использовали бензол, четыреххлористый углерод и хлороформ.

В исследовании оба исходных реагента (гексаметилендиамин и хлорангидрид адипиновой кислоты) применяли в виде растворов одинаковой молярной концентрации. Во всех приведенных случаях, как показывает рис. 1, наибольший молекулярный вес получался при использовании разбавленных растворов, когда концентрация исходных реагентов составляла  $\sim 0,15 \text{ мол/л}$ . При проведении реакции без перемешивания исходных реагентов наибольший молекулярный вес полимера получается при применении в качестве растворителей системы «вода — бензол». В этом случае при концентрации исходных веществ  $0,15 \text{ мол/л}$  молекулярные веса полiamидов составляли  $\sim 23\,000$ , тогда как в аналогичных условиях при перемешивании исходных реагентов ( $\sim 7500 \text{ об/мин}$ ) получались полiamиды с молекулярным весом  $\sim 19\,000$ . Из рис. 2 видно, что наибольший выход полiamида при перемешивании ( $\sim 50\%$ ) получался при кон-

центрации исходных растворов 0,10 мол/л, а без перемешивания — при концентрации исходных растворов 0,25 мол/л. Установлено также, что более интенсивное перемешивание реакционной смеси повышает выход и молекулярный вес полиамида (табл. 1).

Таблица 1  
Влияние времени и интенсивности перемешивания на молекулярный вес и выход полиамида  
(концентрация реагирующих веществ, 0,15 мол/л).

Время перемешивания, мин	Выход от теории, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикремозоле при 20° С	Молекулярный вес
Быстрое перемешивание (~7500 об/мин)			
0,5	34	0,71	19000
1,0	45	0,69	18500
1,5	42	0,71	19000
3,0	49	0,68	18400
6,0	46	0,72	19200
12,0	43	0,73	19700
Медленное перемешивание (~1000 об/мин)			
3,0	25	0,46	12500
10,0	32	0,53	14300
12,0	33	0,46	12500
90,0	33	0,49	13200

Приведенные данные показывают, что выходы полиамидов сравнительно низки. Это можно, очевидно, объяснить тем, что получающийся полиамид захватывает, обволакивает растворы, содержащие исходные реагенты, препятствуя соприкосновению их и дальнейшему течению реакции. Толщина полиамидной пленки, как мы установили в

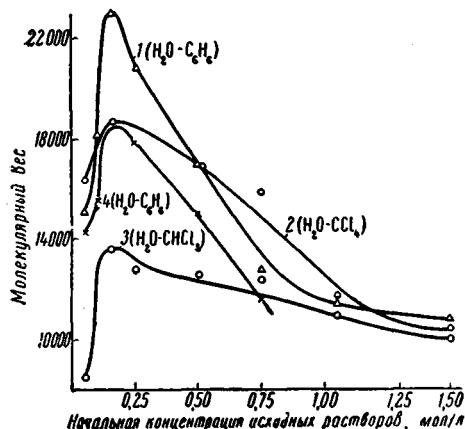


Рис. 1. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипина в зависимости от концентрации исходных веществ в различных условиях

1, 2, 3 — полиамид получен без перемешивания исходных растворов; 4 — при перемешивании (~7500 об/мин).

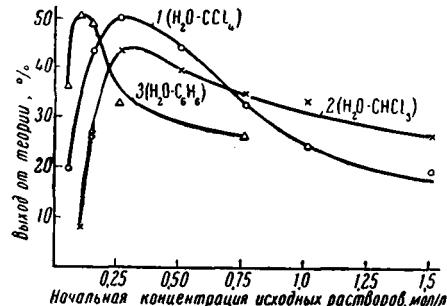


Рис. 2. Изменение выхода полигексаметиленадипинамида в зависимости от концентрации исходных веществ в различных условиях

1, 2 — получены без перемешивания исходных растворов; 3 — при перемешивании (~7500 об/мин).

специальных опытах, почти не меняется в зависимости от продолжительности контакта реагирующих растворов (~30 мин.), т. е., следовательно, полиамидная пленка малопроницаема для исходных реагентов.

Увеличение интенсивности перемешивания и применение эмульгаторов, способствуя увеличению поверхности реакции, повышает выход полимера. Так, прибавление 1% мерзолята натрия подняло выход до 49%, по сравнению с 33%, полученными в аналогичных условиях без эмульгатора.

Из табл. 1 видно, что время перемешивания исходных растворов хлорангидрида адициновой кислоты и гексаметилендиамина не оказывает какого-либо существенного влияния на молекулярный вес и выход полiamида. Так как быстрое перемешивание связано с некоторыми техническими трудностями, последующие исследования проводили при перемешивании с числом оборотов мешалки  $\sim 1000$  об/мин.

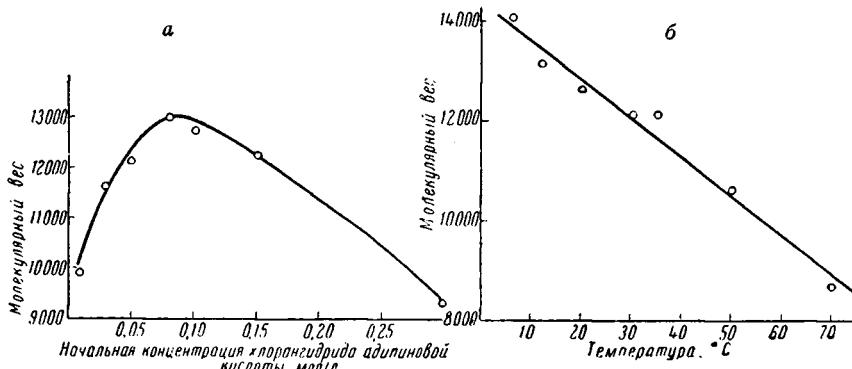


Рис. 3. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида в зависимости: *а* — от изменения концентрации раствора хлорангидрида адициновой кислоты (начальная концентрация гексаметилендиамина постоянна и равна 0,15 моль/л); *б* — от температуры реакции

Концентрация исходных реагентов 0,05 моль/л; система бензол — вода

На рис. 3, *a* приведена зависимость изменения молекулярного веса полiamида от соотношения концентраций исходных веществ. Концентрацию водного раствора гексаметилендиамина во всех опытах брали постоянной, равной 0,15 моль/л. Концентрацию же хлорангидрида адициновой кислоты изменяли в пределах от 0,01 до 0,30 моль/л. Как видно из рис. 3, *a*, наибольший молекулярный вес был получен при концентрациях хлорангидрида адициновой кислоты и гексаметилендиамина, равных 0,08 и 0,15 моль/л соответственно.

На рис. 3, *б* показано изменение молекулярного веса полiamида в зависимости от температуры реакции. Как видно из графика, молекулярный вес полигексаметиленадипинамида увеличивается с понижением температуры. В интервале температур от 6 до 70° изменение молекулярного веса подчиняется линейной зависимости.

Данные о влиянии природы растворителя для хлорангидрида адициновой кислоты приведены в табл. 2. Из этих результатов видно, что для хлорангидрида дикарбоновой кислоты можно успешно применять растворители различных классов.

В табл. 3 приведены данные о влиянии различных средств для поглощения кислоты, выделяющейся в ходе поликонденсации, на величину молекулярного веса и выхода полiamида. Из этих данных ясно, что для поглощения выделяющейся кислоты можно применять различные соединения ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). При использовании едкого натра и кали получаются практически одинаковые результаты, при использовании пиридина для поглощения выделяющейся кислоты получаются заниженные выход и молекулярные веса, очевидно, вследствие хорошей растворимости пиридина как в водной, так и в органической фазе.

Таблица 2

Влияние растворителя для хлорангидрида адипиновой кислоты при поликонденсации с гексаметилендиамином на молекулярный вес и выход полiamида

Растворители	Выход от теории, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле при 20°	Молекулярный вес
Этиловый эфир	41	0,47	12600
Ароматические углеводороды			
Бензол	33	0,47	12600
Толуол	30	0,47	12600
n-Ксиол	29	0,50	13500
Алифатические углеводороды			
n-Октан	15	0,55	15200
Изооктан	13	0,57	15400
Хлорированные углеводороды			
Дихлорэтан	36	0,51	13800
Четыреххлористый углерод	36	0,53	14300
Хлорбензол	40	0,54	14600

Приимечание. Реакцию проводили при перемешивании растворов исходных реагентов концентрации 0,15 мол/л в течение 10 мин. при числе оборотов мешалки, равном 1000 об./мин.

Таблица 3

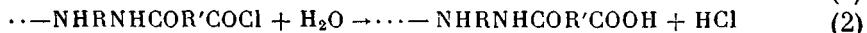
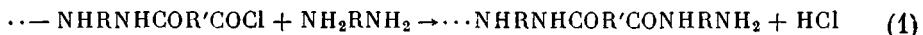
Влияние природы оснований на молекулярный вес и выход полiamида<sup>1</sup>

Соединение	Выход от теории, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле при 20°	Молекулярный вес
NaOH	33	0,47	12600
KOH	31	0,49	13000
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22	0,45	12000
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	22	0,43	11600
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	13	0,22	5900

<sup>1</sup> См. примечание к табл. 2.

### Обсуждение полученных результатов

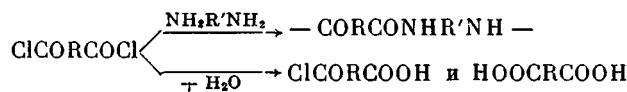
Концевые группы полiamидной цепи могут участвовать в различных реакциях, как показано ниже:



Реакция (1) приводит к образованию концевой аминогруппы, которая способна к дальнейшим реакциям, стимулирующим увеличение роста цепи. В результате же реакции гидролиза (2) возникает концевая карбо-

ксильная группа. Она неактивна в данных условиях и ее образование приводит к прекращению роста цепи. Необходимо также подчеркнуть, что скорость реакции (1) значительно больше скорости реакции (2), благодаря чему только и возможно образование полiamида этим путем.

С другой стороны, процесс является в некотором роде результатом конкуренции двух реакций: взаимодействия дихлорангидрида адициновой кислоты с диамином и гидролиза дихлорангидрида, как показано на схеме:



При гидролизе хлорангидрида в первую очередь омыляется одна группа с образованием монохлорангидрида адициновой кислоты. Это соединение представляет собой в данном случае монофункциональную добавку, роль которой подробно показана в предыдущем сообщении [1] и сводится к тому, что, обрывая растущую цепь, она уменьшает молекулярный вес полiamида.

Таким образом, все факторы, способствующие увеличению скорости гидролиза хлорангидридной группы, должны приводить к понижению выхода и молекулярного веса полимера. Действительно, как видно из приведенных выше результатов, с повышением температуры величина молекулярного веса и выход полiamида поникаются, что является следствием увеличения скорости гидролиза. Возрастание молекулярного веса полiamида при увеличении скорости перемешивания можно объяснить с этой же точки зрения. При более интенсивном перемешивании возрастает дисперсность реакционной среды, а следовательно, образуется и большая поверхность соприкосновения реагентов. При этом, благодаря очень большой скорости взаимодействия хлорангидрида с диамином, происходит быстрое исчерпывание хлорангидрида с превращением его в полимер, а удельный вес реакции гидролиза соответственно падает.

### Экспериментальная часть

**Раствор диамина** приготавляли растворением перегнанного гексаметилендиамина (т. пл. 42°) в дистиллированной воде. К раствору диамина добавляли рассчитанное количество химически чистого едкого натра.

**Раствор хлорангидрида адициновой кислоты** готовили растворением в бензоле хлорангидрида адициновой кислоты, полученного по методике Майера [2] из адициновой кислоты и хлористого тионила.

**Условия проведения опытов.** Исследование во всех случаях (за исключением исследования влияния температуры реакции) проводили при комнатной температуре (~22°) как без перемешивания, так и при перемешивании растворов исходных реагентов. Перемешивание проводили при различном числе оборотов мешалки (~7500 и ~1000 об/мин), число оборотов мешалки замеряли тахометром.

Пленку с поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей удаляли следующим образом. В химический стакан наливали щелочной раствор гексаметилендиамина, затем осторожно на поверхность этого раствора наливали раствор хлорангидрида адициновой кислоты в бензоле. На границе раздела жидкостей сразу же образовывалась пленка, которую непрерывно вытягивали из реакционной среды до тех пор, пока не были израсходованы реакционные компоненты. Полученный полигексаметилендипинамид переносили на фильтр, промывали ацетоном для отмывания бензола, хлорангидрида и диамина, затем большим

количеством теплой воды до полного удаления ионов хлора и высушивали в вакууме при  $60-80^\circ$  до постоянного веса. Полигексаметиленадипинамид с молекулярным весом 12 600 имел т. пл.  $250^\circ$ .

### Выводы

1. Исследовано влияние различных условий реакции (времени и интенсивности перемешивания, концентрации исходных реагентов, температуры реакции, природы растворителя и средств, поглощающих кислоту) на молекулярный вес и выход полиамида.

2. В том случае, когда оба исходных реагента (хлорангидрид и диамин) применяются в виде растворов одинаковой концентрации, наибольшие молекулярные веса получены при концентрации этих растворов, равной 0,15 мол/л.

3. Наибольший молекулярный вес полиамида получается при следующих концентрациях исходных растворов: 0,08 мол/л для хлорангидрида адипиновой кислоты и 0,15 мол/л для гексаметилендиамина.

4. Установлено, что увеличение интенсивности перемешивания способствует повышению выхода и молекулярного веса полиамида.

5. Найдено, что при повышении температуры реакции молекулярный вес полиамида понижается.

6. Показано, что в данном процессе успешно могут быть использованы растворители различных классов.

7. Выяснено, что в качестве средств для поглощения выделяющейся в ходе реакции кислоты могут быть использованы различные основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина,  
*Докл. АН СССР*, 126, 1270, 1959.
2. Н. Майер, *Monatsh. Chem.*, 22, 109, 1901.

### ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXII. THE EFFECT OF CERTAIN FACTORS ON THE PROCESS OF FORMATION OF THE POLYAMIDE IN A TWO-PHASE SYSTEM

*T. M. Frunze, V. V. Korshak, V. V. Kurashov, P. A. Alierskii*

#### Summary

In the report the results are presented of the influence of a number of factors (concentration of the reagents, intensity of stirring, reaction temperature, nature of the bases employed to absorb the liberated acid and the nature of the solvent) on the course of the interphase polycondensation of hexamethylenediamine and adipoyl chloride.