

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим

В настоящее время промышленность предъявляет все большие требования к термостойким полимерным материалам. Иногда требуется, чтобы полимер был плохо растворим в общепринятых растворителях. Этими качествами обладают полимеры с ароматическими ядрами в цепи; к такого рода полимерам относятся полиамиды, содержащие ароматические ядра в полимерной цепи.

Ароматические полиамиды по строению могут быть трех типов: 1) полиамиды на основе алифатических диаминов и ароматических дикарбоновых кислот; 2) полиамиды на основе ароматических диаминов и алифатических дикарбоновых кислот; 3) полиамиды на основе ароматических диаминов и ароматических дикарбоновых кислот.

Синтез большинства ароматических полиамидов в расплаве невозможен вследствие их высокой температуры плавления. Полиамиды первого типа можно довольно легко получить методом межфазной поликонденсации из алифатических диаминов и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот [1]. Полиамиды второго типа с большим молекулярным весом трудно получить даже методом межфазной поликонденсации. Особенно трудно получить высокомолекулярные полиамиды третьего типа. В этом случае полимерная цепь состоит из часто повторяющихся ароматических колец. На трудности получения такого типа полимеров с высоким молекулярным весом методом межфазной поликонденсации указывалось ранее [2].

Нашей целью являлось нахождение таких условий межфазной поликонденсации ароматических диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот, при которых молекулярный вес получающегося полимера был бы максимальным. При межфазной поликонденсации степень поликонденсации, т. е. число мономерных остатков, включенных в цепь макромолекулы, будет зависеть от соотношения между реакциями роста макромолекул и их обрыва. (При поликонденсации термины «рост» и «обрыв» относятся не к кинетическим цепям, а к цепям макромолекул). Итак, при межфазной поликонденсации степень поликонденсации P равна:

$$P = \frac{\text{общее число прореагировавших молекул мономеров}}{\text{общее число образовавшихся молекул полимера}}.$$

Для короткого промежутка времени количество прореагировавших молекул мономера можно выразить через скорость роста, а количество образовавшихся молекул полимера можно выразить через скорость обрыва, учитывая, что образование одной макромолекулы происходит путем обрыва с обоих концов.

Тогда

$$P = \frac{\text{скорость роста}}{\frac{\text{скорость обрыва}}{2}} = \frac{2v_p}{v_0}. \quad (1)$$

Скорость реакции роста макромолекул при поликонденсации диамина и хлорангидрида дикарбоновой кислоты



в общем виде может быть выражена следующим образом:

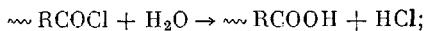
$$v_p = k_1 [\text{ДА}] [\text{ХА}], \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости реакции роста макромолекулы; $[\text{ДА}]$ и $[\text{ХА}]$ — концентрации диамина и хлорангидрида в зоне химического взаимодействия.

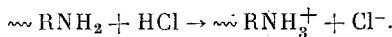
Уравнение (2) является упрощенным; v_p может и не быть равной $k_1 [\text{ДА}] [\text{ХА}]$, если реакция идет по более сложному механизму, чем предполагаемый нами бимолекулярный. Однако ниже будет показано, что вид зависимости v_p от концентраций компонентов не играет значительной роли для качественных выводов.

Реакция обрыва, т. е. прекращения роста макромолекул, в рассматриваемом нами случае (межфазная поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с диамином) может быть двух видов:

а) обрыв за счет реакции концевых хлорангидридных групп со щелочью или водой¹:



б) обрыв за счет реакции концевых аминогрупп с кислотой:



Скорости этих двух процессов выражаются уравнениями:

$$v'_0 = k_2 [\text{ХА}] [\text{OH}^-], \quad (3)$$

$$v''_0 = k_3 [\text{ДА}] [\text{H}^+]. \quad (4)$$

Таким образом,

$$P = \frac{2k_1 [\text{ХА}] [\text{ДА}]}{k_2 [\text{ХА}] [\text{OH}^-] + k_3 [\text{ДА}] [\text{H}^+]}. \quad (5)$$

Анализ уравнения (5) показывает (рис. 1, кривая 1), что при межфазной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов зависимость молекулярного веса от pH водной фазы должна проходить через максимум (рис. 1, кривая 1). Такой максимум был обнаружен нами при исследовании межфазной поликонденсации алифатических диаминов с хлорангидридом терефталевой кислоты [3].

Однако из уравнения (5) следует другой (более важный) вывод. Поскольку ароматические диамины гораздо более слабые основания, чем алифатические, то для них константа k_3 будет гораздо меньше, чем для алифатических. Расчет степени поликонденсации P в зависимости от pH среды при малом значении k_3 показан на кривой 2 рис. 1. Из этого рисунка видно, что максимум молекулярного веса для случая межфазной поликонденсации с участием ароматических диаминов сдвинут в область меньших значений pH по сравнению с положением максимума для алифатических диаминов. В ряде случаев этот максимум может находиться в кислой области; он может быть сдвинут в сторону еще более малых значений pH вследствие зависимости константы k_1 от pH среды. В самом деле, сила кис-

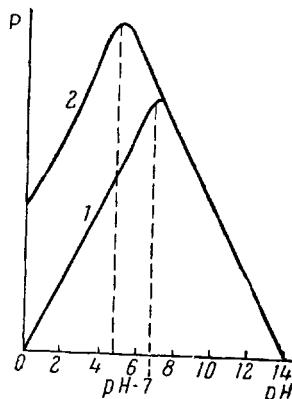


Рис. 1. Расчет зависимости степени поликонденсации от pH среды по уравнению (5):
1 — для случая $k_1 = k_2 = k_3$; 2 — для $k_1 = k_2 = 1$; $k_3 = 1 \cdot 10^{-4}$

¹ Волнистая линия обозначает полимерную цепь.

лот и оснований сильно зависит от природы среды. Основные свойства ароматических диаминов в щелочной среде выражены слабо (константа k_1 мала), в кислой же среде эти свойства значительно усиливаются (константа k_1 растет). Следовательно, максимум молекулярного веса при поликонденсации с участием ароматических диаминов будет сдвинут в кислую область не только за счет уменьшения k_3 , но и за счет увеличения k_1 (на рис. 1 максимум на кривой 2 больше, чем на кривой 1, поскольку обе кривые рассчитаны при равных k_1 и k_2). В случае ароматических диаминов k_1 меньше, чем в случае алифатических, но абсолютная величина k_1 влияет лишь на величину максимума, а не на его положение.

К сожалению, трудно рассчитать абсолютную величину степени поликонденсации для конкретных условий из-за отсутствия данных о величинах констант k_1 , k_2 , k_3 и концентраций компонентов в зоне химического взаимодействия.

Проведенный выше анализ процесса межфазной поликонденсации ясно показывает, что ароматические полиамиды (на основе ароматических диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот) должны получаться с максимальным молекулярным весом в кислой среде, т. е. при добавлении в водную фазу не акцептора хлористого водорода (щелочь, сода), а кислоты. Проверке этого, несколько необычного на первый взгляд, вывода и посвящена данная работа.

Результаты опытов и их обсуждение

Нами исследовалась межфазная поликонденсация ароматических диаминов (*n*-фенилендиамина, *m*-фенилендиамина, диаминодифенилового эфира) с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии кислот (соляная, серная, ортофосфорная, уксусная). Диамин растворяли в растворе кислоты соответствующей концентрации или с соответствующей величиной pH; хлорангидрид растворяли в толуоле. Растворы сливали и перемешивали в течение 10 мин.

Концентрационные условия в наших опытах были следующие. Для систем «хлорангидрид терефталевой кислоты — *n*-фенилендиамин» и «хлорангидрид терефталевой кислоты — *m*-фенилендиамин» концентрация хлорангидрида в толуоле 0,054 моль/л; объем органической фазы 68 мл; концентрация диаминов 0,108 моль/л; объем водной фазы (с добавлением кислоты) 34 мл. Для системы «хлорангидрид терефталевой кислоты — диаминодифениловый эфир» концентрация хлорангидрида терефталевой кислоты 0,0125 моль/л; объем органической фазы 50 мл; концентрация диаминодифенилового эфира 0,0175 моль/л; объем водной фазы 50 мл. Концентрация диаминодифенилового эфира лимитировалась его растворимостью в воде.

Образовавшийся полимер отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили до постоянного веса. Определяли вязкость раствора полимера в концентрированной серной кислоте. Результаты опытов приведены на рис. 2, *a*, *b* и 3. Из рис. 2, *a* видно, что молекулярный вес полимеров, полученных при предварительном добавлении кислоты в водную фазу, больше, чем без добавления кислоты или при добавлении щелочи (в ряде случаев на значительную величину). Так, например, при межфазной поликонденсации *n*-фенилендиамина и хлорангидрида терефталевой кислоты (рис. 2, *a*) характеристическая вязкость полимера, полученного при 90° при добавлении в водную фазу 0,25% щелочи, равна 0,55, а при добавлении такого же количества соляной кислоты — 0,92. Повышение молекулярного веса наблюдается и при добавлении ортофосфорной и уксусной кислот (рис. 2, *b*). Достижение максимума в случае ортофосфорной кислоты ограничено растворимостью диамина в растворе кислоты требуемой концентрации.

Первые опыты (рис. 2, *a*) были проведены нами без измерения начального pH водной фазы и поэтому можно было думать, что pH водной фазы при

добавлении кислоты все же > 7 вследствие наличия значительного количества диамина. Однако последующие опыты показали (рис. 2, б), что это не так; увеличение молекулярного веса для исследованных систем происходит при $pH < 7$. Опыты показали, что кривые зависимости характеристической вязкости от добавления различных кислот различны; так, например,

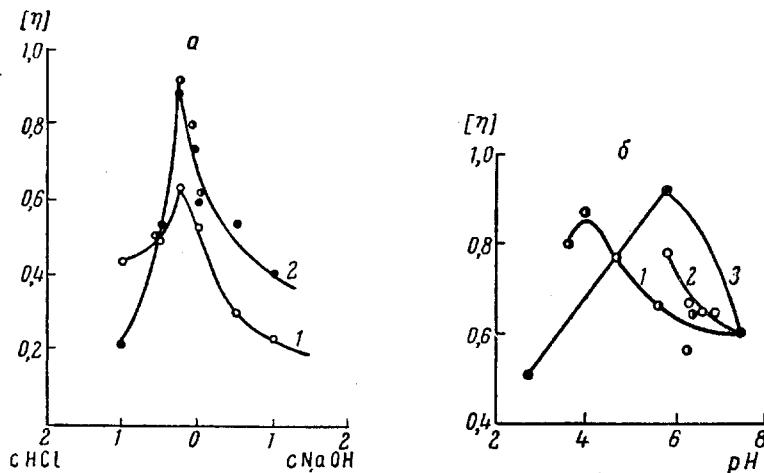
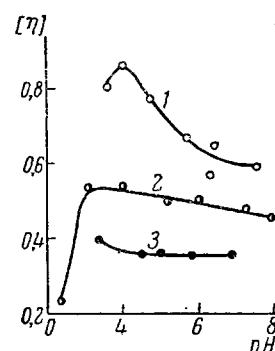


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса (характеристической вязкости) полiamида при межфазной поликонденсации *n*-фенилендиамина и хлорангидрида терефталевой кислоты:
а — от концентрации щелочи и кислоты в водной фазе: 1 — 20°; 2 — 50° и 90°;

б — от концентрации различных кислот (в pH) в водной фазе:
1 — CH₃COOH; 2 — H₃PO₄; 3 — HCl

максимум при добавлении HCl лежит при 0,25%, а при добавлении CH₃COOH — при 2,7%. Это вполне понятно, так как соляная кислота более сильная кислота, чем уксусная, и ее требуется меньше для достижения такого же эффекта.

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса (характеристической вязкости) полiamидов от концентрации уксусной кислоты в водной фазе (в pH) при межфазной поликонденсации ароматических диаминов и хлорангидрида терефталевой кислоты:
1 — *n*-фенилендиамин; 2 — диаминодифениловый эфир; 3 — *m*-фенилендиамин



Нам казалось, что если добавки всех кислот выразить в pH, то кривые для различных кислот должны слиться в одну. Но этого не произошло (рис. 2, б). На рис. 2, б видно, что кривые для различных кислот располагаются относительно друг друга в определенном порядке: кривые для случая более сильных кислот лежат вправо, кривые для случая более слабых кислот лежат влево. Совпадения кривых, выраженных в pH, нет, видимо, потому, что исходная водная фаза представляет собой сложную систему типа буферной, и если начальные pH и одинаковы для разных кислот, то падение pH вследствие выделения хлористого водорода различно. Для

проверки этого нами был проведен следующий опыт: в растворы одинакового количества *n*-фенилендиамина, подкисленного различными кислотами до одинакового значения pH, было добавлено одинаковое количество HCl. Результаты этого опыта представлены в таблице. Из таблицы видно, что падение pH для систем с разными кислотами различно. Поскольку от pH зависит молекулярный вес полимера, то, очевидно, что средний молекулярный вес будет зависеть не только от начального pH, но и от изменения его во время реакции. Если учесть это изменение, то при совершенно идентичных условиях (в смысле изменения pH) добавка разных кислот должна привести к образованию полимеров с одинаковым молекулярным весом.

Изменение pH растворов *n*-фенилендиамина, содержащих различные кислоты, при добавлении одинакового количества соляной кислоты

Кислота, добавленная к исходному раствору <i>n</i> -фенилендиамина	Константа диссоциации кислоты [4]	pH исходного раствора	pH после добавления 3,2 мл 2 N HCl
HCl		6,0	1,45
H ₃ PO ₄	7,5·10 ⁻³	6,0	2,25
CH ₃ COOH	1,7·10 ⁻⁵	6,0	2,65

Из таблицы и высказанного вышетекает, что полимер, полученный при добавлении уксусной кислоты, будет иметь более узкое распределение по молекулярным весам, чем при добавлении более сильных кислот. При добавлении серной кислоты увеличения молекулярного веса экспериментально замечено не было. Следует отметить, что проводить реакцию в кислых средах можно двояко: можно к раствору диамина добавлять кислоту до требуемого pH, а можно к раствору соли диамина добавлять щелочь до того же значения pH. Проведенные нами опыты показали, что молекулярные веса полимеров, полученных двумя указанными путями при одном и том же значении исходного pH, не совпадают. Это, видимо, происходит вследствие того, что буферная емкость смесей, полученных двумя путями (из соли и из диамина), различна за счет различного состава исходной смеси. Вследствие этого падение pH во время реакции для указанных здесь случаев различно, что и вызывает различие молекулярного веса.

Данные, полученные нами о зависимости молекулярного веса от pH водной фазы, хорошо согласуются с данными [3], полученными нами при исследовании межфазной поликонденсации солей диаминов: при pH < 1,5, что соответствует pH соли, реакция межфазной поликонденсации практически не идет. Повышение молекулярного веса в той или иной степени наблюдается для всех изученных нами диаминов (рис. 3). Что касается хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот, то попытки получить полiamиды на основе *n*-фенилендиамина и дихлорангидрида себациновой кислоты в кислой среде при наших условиях не увенчались успехом. Причина этого нам не ясна.

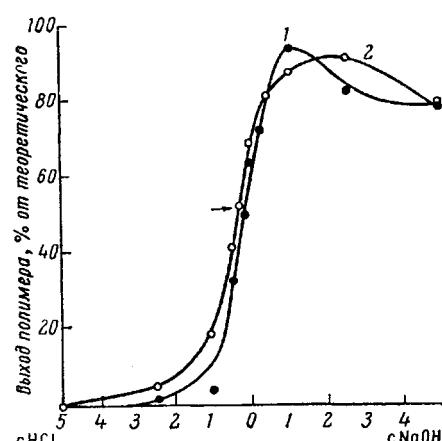


Рис. 4. Зависимость выхода полип-*n*-фенилтерефталамида от концентрации щелочи и кислоты в водной фазе. (Стрелкой отмечено положение максимума по молекулярному весу.)
1 — 20°, 2 — 90°

ются с данными [3], полученными нами при исследовании межфазной поликонденсации солей диаминов: при pH < 1,5, что соответствует pH соли, реакция межфазной поликонденсации практически не идет. Повышение молекулярного веса в той или иной степени наблюдается для всех изученных нами диаминов (рис. 3). Что касается хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот, то попытки получить полiamиды на основе *n*-фенилендиамина и дихлорангидрида себациновой кислоты в кислой среде при наших условиях не увенчались успехом. Причина этого нам не ясна.

Рис. 2, а и б и 3 показывают, что повышение молекулярного веса в кислой среде является общим случаем для межфазной поликонденсации ароматических диаминов и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот. Метод межфазной поликонденсации в кислой среде может быть рекомендован для получения различного рода ароматических полиамидов с большим молекулярным весом. Однако при этом необходимо учитывать, что выход полимера в кислой среде падает (рис. 4). Так, например, выход поли-*n*-фенилентерфталамида без добавления кислоты в водную фазу составляет 65 % от теории, при добавлении же 0,25 % HCl (точка максимального молекулярного веса) выход составляет 50 %. Подбором других условий опытов (температура, концентрация реагентов) выход полимера может быть увеличен.

Далее следует отметить, что поскольку в процессе поликонденсации выделяется HCl, то pH водной фазы до и после опыта, как мы видели, различны. Можно полагать, что, сохранив pH водной фазы во время опытов постоянным, можно значительно повысить молекулярный вес и выход полимера.

В экспериментальной части работы принимала участие А. П. Москвина.

Выводы

1. Изучена зависимость молекулярного веса полимеров от pH водной фазы при межфазной поликонденсации ароматических диаминов и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот.

2. Показано, что ароматические полиамиды с максимальным молекулярным весом получаются при проведении межфазной поликонденсации в кислых средах.

Научно-исследовательский
институт синтетических смол
г. Владимир

Поступила в редакцию
19 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
2. Chem. Ing. News, 36, 52, 1959.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 481, 1960.
4. Справочник химика, Госхимиздат, М., 1954, стр. 375.

SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR AROMATIC POLYAMIDES BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION IN ACID MEDIA

L. B. Sokolov, T. V. Kudim

S u m m a r y

The interfacial polycondensation of aromatic diamines with aromatic dicarboxylic acid chlorides has been investigated over a wide range of pH values of the aqueous phase. It has been shown that polyamides of the highest molecular weights are formed in the acid region.