

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ АРОМАТИЧЕСКИХ
И АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ФАЗ. I

О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев

Реакция поликонденсации на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей за последнее время привлекла всеобщее внимание для получения линейных конденсационных полимеров с большим молекулярным весом. Она была осуществлена впервые еще в 1941 г. [1]. Однако изучение ее было начато значительно позднее (1953—1954 гг.). В настоящее время имеется довольно много литературы по этому вопросу как патентной, так и журнальной. Не ставя своей целью давать подробный обзор, мы лишь соплемся на статью Моргана, где приведена подробная библиография [2].

Помимо чисто препаративного значения с точки зрения получения полимеров из минимальных количеств исходных продуктов, реакция поликонденсации на границе двух фаз или реакция неравновесной поликонденсации, как ее иногда называют [3], позволяет получить ряд полимеров, которые не могли быть получены по тем или иным причинам, например вследствие неустойчивости компонентов в условиях реакции в расплаве и в растворителе при слишком высокой температуре или вследствие невозможности поддержания эквивалентного соотношения компонентов в ходе реакции, а также невозможности удаления низкомолекулярных продуктов реакции вследствие увеличения вязкости расплава. Последнее особенно существенно в случае получения полiamидов из ароматических компонентов.

Ранее [4] нами уже была показана высокая реакционная способность ароматических диаминов в реакции неравновесной поликонденсации с хлорангидридом себациновой кислоты. Полученные в этой работе данные позволили нам выбрать оптимальные условия проведения реакции (концентрации, соотношения компонентов, добавки акцепторов хлористого водорода, время реакции).

Учитывая тот факт, что скорость перемешивания ведет к увеличению выхода и вязкости полимера лишь до определенного предела (в частности, для поликарбонатов он лежит в области 1500 об/мин., для некоторых других типов полимеров несколько выше), мы решили с целью исключения влияния этого фактора использовать высокоскоростную мешалку (6000 об/мин.). Принимая во внимание высокую скорость реакции на границе двух фаз, а также исходя из результатов предварительных опытов [4] и литературных данных, мы выбрали время проведения реакции равным 10 мин. Из-за низкой реакционной способности *N*, *N'*-замещенных диаминов после контрольных опытов время поликонденсации для них было увеличено до 20 мин.

В развитие ранее проводившихся работ нами была исследована реакция поликонденсации на границе раздела фаз в ряду ароматических диаминов; в качестве объекта изучения были выбраны диамины, содержащие ароматические ядра, разделенные метиленовыми группами и имеющие алкильные группы в ядре и при азоте. Часть полимеров этого типа была

Таблица 1
Температуры плавления (в °C) полиамидов, полученных реакцией равновесной и неравновесной поликонденсации¹

Диамин	Себациновая кислота		Терефталевая кислота	
	Равновесный процесс	Неравновесный процесс	Равновесный процесс	Неравновесный процесс
4,4'-Диаминодифенил (бензидин)	375—378[5] 430—435[6]	398—408	460—470[18] ~500	Не плавится
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил (толидин)	—	314—316	~440[18]	То же » »
4,4'-Диаминбифенилметан	275—290[5] 280—290[10]	270—272	420—425[18] ~400	
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	248[7]	252—256	~380[18]	378—380
4,4'-Диаминодифенилэтан	~360[13] в растворителе	320—325	—	Не плавится
<i>n</i> -Фенилендиамин	—	320—325	—	То же » »
<i>m</i> -Толуилидендиамин	180—185 180—200[12]	182—186	—	
<i>ω,ω'</i> -Диамино <i>n</i> -ксилол(<i>n</i> -ксилодиамин)	268[8,14] 290[9]	268—270	~350[14]	360—362
<i>N,N'</i> -Диметил-4,4'-диаминодифенилметан	54—55[10]	135—138	—	205—210
<i>N,N'</i> -Диэтил-4,4'-диаминофенилметан	30—32[10]	68—72	—	155—160
<i>N,N'</i> -Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	63—56[12]	76—80	—	165—170 ² 195—198

¹ Полимеры, не снабженные библиографической ссылкой, получены впервые.

² Числитель — образец, полученный в петролейном эфире. Знаменатель — образец, полученный в бензole и осажденный петролейным эфиром.

получена ранее нами и другими авторами методом поликонденсации в расплаве (табл. 1), некоторые из них получить не удалось по приведенным выше причинам. Поэтому представляло интерес получить все эти полимеры новым способом и сопоставить свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Исходные продукты были синтезированы по описанным ранее методикам: хлорангидриды себациновой и терефталевой кислот действием хлористого тиенила на соответствующие кислоты в присутствии катализирующих добавок вторичных аминов [15, 16].

Диамины на основе дифенилметана и дитолилметана и их производных получали конденсацией анилина и *o*-толуидина и их производных с формальдегидом в кислой среде [5, 17]; *ω, ω'*-диамино-*n*-ксилол получен по методике, описанной нами ранее [9]. 4,4'-Диаминодифенилэтан получен по методике Фусона и Хоуза через динитропроизводное [19]. *n*-Фенилендиамин, бензидин, толидин и другие диамины подвергали дополнительной очистке перекристаллизацией.

Реакцию поликонденсации проводили в сосуде из винипласта, снабженном механической мешалкой (6000 об/мин.) и капельной воронкой; с целью уменьшения трения и для предотвращения загрязнения реакционной массы мешалка была пропущена через муфту из тефлона, укрепленную в крышке реакционного сосуда.

Условия проведения реакции были постоянными во всех опытах: температура 20°, время перемешивания 10 мин. (20 мин. в случае реакции с *N,N'*-замещенными диаминами), концентрация компонентов 0,05 моль/л; для связывания выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода,

а также для выделения основания амина в случае использования его солей к реакционной смеси добавлялось основание (КОН) в виде водного раствора (0,5 н.). Концентрацию диамина в водной фазе рассчитывали на суммарный объем воды.

При проведении реакции с диаминами, взятыми в виде основания, раствор хлорангидрида в бензole приливали к щелочному раствору диамина; в случае использования соли диамина (хлоргидрата) раствор щелочи приливали к дисперсии водного раствора соли и бензольного раствора хлорангидрида.

Продукты реакции представляли собой гели различной консистенции и степени устойчивости при поликонденсации с хлорангидридом себациновой кислоты, и мелкодисперсные порошки с незначительной склонностью к гелеобразованию при поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты. Характерно, что с ростом длины молекулы диамина и с увеличением числа углеродных атомов в алкильном заместителе устойчивость гелей возрастала.

Продукт реакции переносили на фильтр, гель разрушали горячей водой, а затем полимер промывали большим количеством воды, метанолом и ацетоном; промытый полимер сушили в вакууме при 60—80°.

При реакции хлорангидридов себациновой и терефталевой кислот с *N*, *N'*-замещенными диаминами ряда дифенилметана получаются растворимые в бензole полиамиды; поэтому методика выделения и очистки полимеров отличается от вышеописанной. Полимеры на основе терефталевой кислоты удалось получить в виде порошкообразных продуктов при использовании петролейного эфира или гептана; их промывали водным метанолом (10—15%) и водой. Растворы полимеров на основе себациновой кислоты промывали разбавленной соляной кислотой и раствором едкого кали, концентрировали и переосаждали петролейным эфиром или водой (из раствора в метаноле).

Полученные полимеры представляли собой белые или слабо окрашенные порошки; все полимеры с терефталевой кислотой имели желтовато-зеленоватый оттенок, а поли-*n*-фениленсебацамид сильно темнел при сушке на воздухе. Были определены выходы, температуры плавления (в капилляре) и растворимости полученных полиамидов.

Обсуждение результатов

В указанных выше условиях нами были получены полиамиды из *n*-фенилендиамина, *m*-толуилендиамина, *n*-ксилилендиамина, бензидина (4,4'-диаминодифенила), 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенила (толидина), 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана, 4,4'-диаминодифенилэтана, а также *N*, *N'*-диметил- и *N*, *N'*-диэтил-диамино-дифенилметана и *N,N'*-диэтилдиаминодитолилметана и хлорангидридов себациновой и терефталевой кислот, часть из которых до настоящего времени не описана. Температуры плавления полученных полиамидов приведены в табл. 1.

Как правило, температуры плавления полимеров, полученных реакцией неравновесной поликонденсации, мало отличаются от температур плавления полимеров, полученных в расплаве. Однако у большинства полимеров температуры плавления все-таки несколько выше, что подтверждает данные о большем молекулярном весе продуктов, полученных при помощи этой реакции. К сожалению, отсутствие данных о ряде полимеров, а также различие в температурах плавления в работах разных авторов затрудняет детальное сопоставление.

Характерно, что в ряду полимеров из двухядерных диаминов и терефталевой кислоты, подвижность цепей которых чрезвычайно мала из-за жесткости звеньев, продукты, полученные реакцией в расплаве, имеют малый молекулярный вес ($\sim 5\text{--}7 \cdot 10^3$) и плавятся до 500° [18]. Продукты

же, полученные путем межфазной поликонденсации, не плавятся в пределах 500°, и молекулярный вес их, по-видимому, весьма высок; они с трудом растворимы лишь в концентрированной серной кислоте, что очень затрудняет его количественную оценку.

В табл. 2 и 3 приведены значения выходов при проведении поликонденсации на границе фаз, а также данные о влиянии состояния исходного диамина (основание, хлоргидрат) на свойства полученных полимеров. Характерным для ароматических диаминов является возможность получения полиамидов с более высокими

Таблица 2

Влияние состояния исходного диамина на выход и температуру плавления полиамидов

Диамин	Хлорангидриды кислот				
	Себациновой			Терефталевой	
	из основания		из соли		из соли
	Выход, %	Т. пл., °C	Выход, %	Т. пл. °C	
Бензидин	65,7	398—408	87,2	388—392	95,8 ¹
Толидин	63,7	314—316	67,8	310—312	85,5 ¹
Диаминодифенилметан	79,8	270—272	73,7	260—264	88,3 ¹
Диаминодитолилметан	72	252—256	78,2	246—248	87,5 ²
Диаминодифенилэтан	79,3	320—325	—	—	87,1 ¹

¹ Не плавится.

² Т. пл. 378—380°.

выходами, чем в случае алифатических [20]. Обращают на себя внимание существенно большие значения выхода при конденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты, что, вероятно, можно объяснить меньшей скоростью конкурирующей реакции гидролиза хлорангидрида, хотя вообще это несколько противоречит нашим представлениям о течении реакции, так как в случае жестких, малоподвижных молекул реагентов из-за труд-

Таблица 3

Выход различных полиамидов при реакции на границе фаз в системе бензол — вода

Диамин	Хлорангидриды кислот	
	себациновой	терефталевой
<i>n</i> -Фенилендиамин	90,5	91,2
<i>m</i> -Толуилендиамин	85	87,8
<i>n</i> -Ксилилендиамин	63	77,5
<i>N,N'</i> -Диметил-4,4'-диаминодифенилметан	59,7 ¹	77,8
<i>N,N'</i> -Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	—	71,7
<i>N,N'</i> -Диэтил-4,4'-диаминодитолилметан	68,3 ¹	89,7

¹ Выходы определены для переосажденных полимеров.

ности диффузии внутрь частиц суспензии степень завершенности реакции как будто должна быть меньшей.

Интересно отметить большие значения выхода полимера при конденсации солей диамина; нам кажется, что это объясняется более полным использованием диамина из-за лучшей растворимости соли и, следовательно, более равномерного распределения диамина в реакционном объ-

еме, а также большей скоростью реакции в этом случае, что подтверждается несколько меньшими значениями температур плавления.

Полимеры, полученные из незамещенных диаминов, не растворялись ни в одном из обычных для полиамидов растворителей (крезол, диметилформамид, муравьиная кислота, этиленхлоргидрин, хлороформ, водный раствор хлористого кальция и др.), за исключением конц. серной кислоты; между тем продукты равновесной поликонденсации, за исключением полимеров на основе бензидина, диаминодифенилметана и их производных, растворяются в крезоле и диметилформамиде даже на холоду.

Полиамиды из *N*-замещенных диаминов с обеими кислотами, так же как и продукты конденсации в расплаве, растворимы в бензоле, метаноле, хлороформе и ряде других растворителей, однако различие в температурах плавления здесь более значительно.

Выводы

1. Методом поликонденсации на границе раздела фаз получены полиамиды из ряда ароматических диаминов и хлорангидридов себациновой и терефталевой кислот, из которых семь ранее не описаны.

2. Сопоставлены температуры плавления полученных продуктов с температурами плавления соответствующих полиамидов, полученных путем обычной поликонденсации.

3. Показано влияние состояния диамина (основание, хлоргидрат) на выход и температуру плавления полимеров.

4. Показано, что при поликонденсации ароматических диаминов на грани раздела фаз выходы значительно выше, чем в случае алифатических диаминов.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
7 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат. 892361, заявка I. 68699, 1941.
2. R. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, А. Ю. Алыбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
4. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. Л. Кербер, О. Г. Фортунатов, Хим. наука и пром., 5, 111, 1960.
5. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Труды МХТИ им. Менделеева, Изд. «Советская наука», вып. 20, М., 1955, стр. 158.
6. В. В. Коршак, С. Р. Рафикова, Ж. общ. химии, 14, 974, 1944.
7. Г. Дулицкая, Дипломная работа МХТИ, 1957.
8. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609, 1948.
9. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Ж. общ. химии, 26, 548, 1956.
10. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 626.
11. О. Я. Федотова, Мао Бин-циань, Высокомолек. соед., 2, 952, 1960.
12. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Труды МХТИ им. Менделеева, Изд. «Советская наука», вып. 20, 1955, стр. 153.
13. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 593.
14. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 1, 495, 1959.
15. Н. Мауэг, Monatsh., Chem., 22, 109, 421, 1901.
16. E. Rofft, Chem. Technick., 5, 503, 1953.
17. О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957; И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, Труды МХТИ им. Менделеева, Изд. «Советская наука», вып. 24, М., 1957, стр. 74.
18. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Пугачевская, Авт. заявка СССР № 630605/23, приор. 9/VII 1959.
19. C. Fuson, O. Hoising, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1325, 1953.
20. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашов, П. А. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.

SOME PROPERTIES OF AROMATIC AND ARYLALIPHATIC POLYAMIDES PREPARED BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION. I***O. Ya. Fedotova, M. L. Kerber, I. P. Losev*****Summary**

By means of the interfacial polycondensation method polyamides were obtained in the series of aromatic diamines and sebacyl and terephthalyl chlorides, among them the heretofore undescribed: poly-3,3'-dimethyldiphenylsebacamide, polydiphenylethaneterephthalamide poly-*m*-tolyleneterephthalamide, polydiphenylmethaneterephal-*N,N'*-dimethylamide, polydiphenylmethaneterephthal-*N,N'*-diethylamide, poly-*p*-phenyleneterephthalamide and poly-3,3'-dimethyldiphenylmethaneterephthal-*N,N'*-diethylamide.

A comparison of the melting points of the polymers with those of the corresponding polyamides obtained by means of equilibrium polycondensation showed the former to be higher than the latter.

The effect has been shown of the state of the diamine (base, salt) on the yield and melting point of the polymer. When the diamine is reacted in the form of a salt the yield of the polymer is higher, but the melting point lower.

It has been found that in the case of non-equilibrium polycondensation higher yields are obtained for polymers from aromatic than from aliphatic diamines.