

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

**О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев,
Г. Е. Генкина, Л. Б. Дынина**

Как известно, к числу факторов, наиболее сильно влияющих на реакцию поликонденсации в двухфазной системе, относятся концентрации реагентов, органический растворитель, pH среды, эмульгаторы; несколько слабее влияют избытки реагентов, температура, время, интенсивность перемешивания и др. Однако, кроме общих представлений, развитых на базе исследования реакции в алифатическом ряду, об особенностях реакции при использовании ароматических компонентов известно очень мало.

С целью более подробного ознакомления с особенностями реакции неравновесной поликонденсации ароматических диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот и, в частности, с целью изучения возможности получения полимеров с большими молекулярными весами, чем это удавалось ранее, нами было изучено влияние некоторых факторов на течение реакции и свойства полученных полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны диамины ароматического ряда: *n*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенил (бензидин), 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилэтан, а вторым компонентом — хлорангидрид себациновой кислоты. Высокая термостойкость этих полимеров известна давно [1], однако в силу низких значений молекулярных весов продукты поликонденсации были недостаточно прочны и хрупки. Ставя задачу получить полимеры такого типа с большим молекулярным весом, мы надеялись получить продукты с большей прочностью.

Поликонденсацию проводили в приборе «измельчитель тканей», конструкция мешалки которого была несколько видоизменена для улучшения перемешивания и снижения дробящего действия ножей.

Экспериментальная часть

Исходные продукты были синтезированы по известным методикам или использовались продажные реагенты, подвергнутые дополнительной очистке перекристаллизацией (*n*-фенилендиамин, бензидин). Хлоргидраты аминов получали из оснований действием соляной кислоты и перекристаллизовывали из разбавленной кислоты.

Растворы необходимой концентрации (при использовании кислоты, щелочи, эмульгаторов расчет их концентраций велся на суммарный объем водной фазы) слияли в стакан прибора и перемешивали в течение 10 мин.; в случае использования аминов в виде хлоргидратов щелочь вводили последней при включенной мешалке. Полученный гель полимера разрушали в зависимости от примененного растворителя либо отгонкой его с водяным паром, либо горячей водой, фильтровали, осадок полимера промывали для удаления непрореагировавших компонентов водой и спиртом и сушили при 70—80° в вакууме. Полимер характеризовали удельной вязкостью раствора (5 г в 1000 мл) в 96%-ной серной кислоте при 20°.

Полученные результаты и их обсуждение

Было изучено влияние природы органического растворителя на вязкость полимера при концентрации реагентов 0,05 моль/л. Полученные результаты представлены в таблице.

Зависимость удельной вязкости полiamидов от органического растворителя при реакции на границе фаз

№ п.п.	Диамин	Растворитель						
		бензол	толуол	хлорбензол	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	гексан
1	<i>n</i> -Фенилendiаминахлоридрат	0,204	0,22	0,217	0,157	0,132	0,176	0,214
2	<i>n</i> -Фенилendiамин	0,257	0,238	0,18	0,488	0,168	0,233	0,243
3	4,4'-Диаминодифенилхлоридрат	0,17	0,168	0,142	0,126	0,1	0,135	0,161
4	4,4'-Диаминодифенил	0,304	0,292	0,275	—	0,112	0,203	0,271
5	4,4'-Диаминодифенилметан	0,218	0,193	0,201	0,137	0,106	0,167	0,195
6	4,4'-Диаминодифенилэтан	0,24	0,24	0,26	—	0,273	0,324	0,171

Как видно из таблицы, наилучшие результаты дает применение ароматических углеводородов и лишь полимер 4,4'-диаминодифенилэтана получен с наибольшей вязкостью в четыреххлористом углероде. Характерно, что при применении хлорированных углеводородов наибольшие значения вязкостей получены в CCl₄, наименьшие — в хлороформе, а из ароматических лучшим растворителем оказался бензол; учитывая плохую растворимость полимера во всех этих растворителях, их влияние на вязкость полимера следует связывать с различной полярностью их молекул.

Была изучена также зависимость вязкости полимера от концентрации реагентов, взятых в эквимолекулярных соотношениях; в качестве органической фазы применяли бензол. Концентрации выше 0,05 моль/л не исследовали из-за образования очень плотных гелей, препятствующих завершению реакции; контрольные опыты не показали повышения вязкости полимеров, полученных при более высоких концентрациях.

Из кривых, представленных на рис. 1, видно, что у полученных полимеров вязкости низки и сравнительно мало зависят от концентрации компонентов, за исключением полимера 4,4'-диаминодифенилэтана, который дает значительное повышение вязкости в области концентраций 0,0125 — 0,015 моль/л. При повышении концентрации реагентов образование пленки полимера будет происходить еще быстрее, препятствуя дальнейшему росту молекулярного веса и снижая выход в результате неполного исчерпывания реагентов. По-видимому, при получении ароматических полiamидов вряд ли можно добиться высокой вязкости полимеров повышением концентрации реагентов.

С целью проверки характера течения реакции изучали влияние избытка реагентов на свойства продуктов поликонденсации на примере 4,4'-диаминодифенилметана. При этом количество щелочи, вводимой для связывания выделяющегося в реакции хлористого водорода, рассчитывали на избыточный диамин; исследовали также влияние избытка компонентов в отсутствие щелочи. Как видно из рис. 2, полученные значения вязкостей полимеров хорошо укладываются на прямые; небольшой наклон их в сторону избытка диамина можно объяснить влиянием гидролиза хлорангидрида и, следовательно, необходимостью его некоторого избытка для полного исчерпывания реагентов. Большой наклон прямой в случае введения

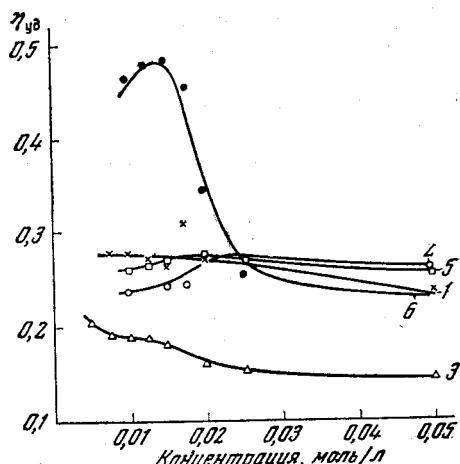


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости растворов полiamидов от концентрации исходных компонентов (органическая фаза — бензол).

Номера кривых соответствуют номерам в таблице

щелочи объясняется большей скоростью гидролиза хлорангидрида в щелочной среде.

Учитывая большое влияние pH среды на вязкость полiamидов при поликонденсации на границе фаз, нами были поставлены опыты по поликонденсации в присутствии KOH и HCl. Добавляемое количество щелочи и кислоты измеряли в эквивалентах, соответствующих полному связыванию отщепляющегося в реакции хлористого водорода. Измерения проводили при концентрациях реагентов, найденных оптимальными при исследовании влияния концентрации, и при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ; в случае использования хлоргидратов диаминов исследовали влияние добавок щелочи сверх количества, необходимого для разрушения хлоргидрата. Полученные результаты представлены в виде кривых на рис. 3.

Характерно, что у всех кривых, кроме 4 (рис. 3), наблюдается переход в горизонтальное положение около 2,0—2,5 эквивалентов щелочи; видимо, в столь разбавленных растворах, в которых проводили реакцию поли-

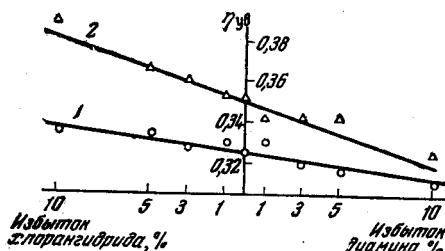


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости поли-4,4'-дифенилметан себацинамида от избытка реагентов:

1 — без щелочи; 2 — с добавкой щелочи

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости растворов полiamидов от добавок щелочи и кислоты.

Номера кривых соответствуют номерам в таблице

конденсации, необходим некоторый избыток щелочи против теоретического для получения полимеров с наибольшей вязкостью. Резко отличающийся характер имеет кривая для полимера из основания бензидина; она аналогична кривым, полученным Соколовым при взаимодействии *n*-фенилендиамина и хлорангидрида терефталевой кислоты [2], однако кривая для продукта реакции *n*-фенилендиамина и хлорангидрида себациновой кислоты имеет совсем другой вид. Объяснения этому мы пока дать не можем.

Нами были опробованы с целью изучения влияния на вязкость эмульгаторы трех различных типов: высокомолекулярный защитного типа (сольвар — неполностью омыленный поливинилацетат), ионогенный (лаурилсульфонат натрия), неионогенный (ОП-10 — эфир изооктилфенола и полиэтиленгликоля, содержащего десять оксиэтиловых групп). Полимеры, полученные в присутствии первого из них, потеряли растворимость в серной кислоте; по-видимому, пленка эмульгатора прочно сорбировалась на

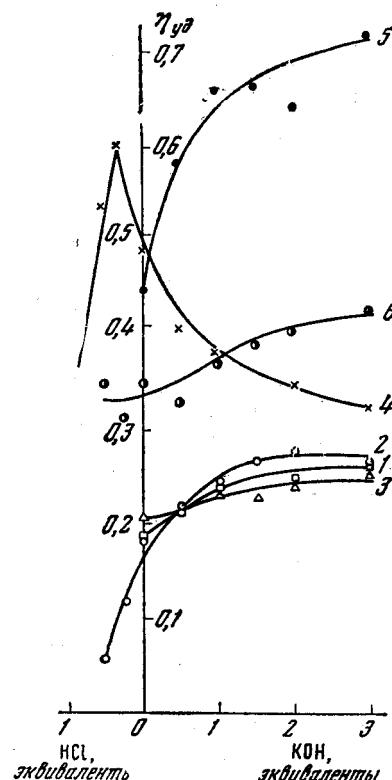


Рис. 3

полимере и препятствовала его смачиванию. Лаурилсульфонат натрия, известный как один из лучших эмульгаторов для полиамидов алифатического ряда [3], при минимальной концентрации (0,05%) дал некоторое увеличение вязкости, но при большей его концентрации вязкость полимера падала.

Наилучшие результаты были получены при использовании неионогенного эмульгатора ОП-10 в количестве 0,3% от водной фазы: вязкость полимера на основе бензидина возросла почти в 2 раза, вязкость полимера из 4,4'-диаминодифенилэтана — в 1,5 раза; вязкости остальных полимеров увеличились несколько меньше. Механизм действия эмульгаторов при поликонденсации на границе раздела фаз изучен очень мало, однако он во многом схож с механизмом действия органической среды, что подтверждается высокими результатами при использовании малополярных реагентов обоих типов.

Выводы

1. Изучено влияние природы органических растворителей на вязкость полiamидов из ароматических диаминов и себациновой кислоты, полученных поликонденсацией на границе фаз; наибольшую вязкость имеют продукты поликонденсации в среде ароматических углеводородов и CCl_4 .

2. Показана малая зависимость вязкости полимера от концентрации реагентов в интервале 0,005 — 0,05 моль/л для всех полимеров, кроме полимера на основе 4,4'-диаминодифенилэтана.

3. На примере 4,4'-диаминодифенилметана показана независимость вязкости полимера от избытка реагентов.

4. Изучено влияние добавок щелочи и кислоты на вязкость полимеров; показано возрастание вязкости при избытке щелочи до 2—2,5 эквивалентов для всех полимеров и аномальное увеличение вязкости в кислой среде у полимера на основе бензидина.

5. Найдено, что наибольшее влияние на вязкость полимеров на основе ароматических диаминов оказывают неионогенные эмульгаторы.

6. Сочетанием оптимальных значений изученных факторов удалось подобрать условия проведения реакции, позволяющие получить полимеры с удельной вязкостью 0,6 — 0,7.

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

Поступила в редакцию
19 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 20, 1955, стр. 158; О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 1, 698, 1960.
3. Англ. пат. 737184; РЖХим, 62099, 1957.

SOME PROPERTIES OF AROMATIC AND ARYLALIPHATIC POLYAMIDES PREPARED BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION. II

*O. Ya. Fedotova, M. L. Kerber, I. P. Losev, G. K. Genkina,
L. B. Dynina*

Summary

With the reaction between sebacyl chloride and the aromatic diamines, *p*-phenylenediamine, benzidine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, and 4,4'-diaminodiphenylethane, as example, the effect of a number of factors on the interfacial polycondensation reaction and on the properties of the resultant polyamides has been investigated. It has been found that the specific viscosities of the polymers is little affected by the reagent concentration or by their excess over the equimolar amounts. The amount of added alkali does exert a noticeable effect on the viscosity of the polymers. The same is true for the organic solvent, polymers with the highest molecular weight being obtained in non-polar aromatic solvents and in carbon tetrachloride. The greatest effect with respect to viscosity is obtained on using non-ionogenic emulsifiers. Polymers obtained under optimal conditions had a specific viscosity in concentrated sulfuric acid 0.6—0.7.