

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXVIII. О ЗНАЧЕНИИ АКЦЕПТОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

*В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев,
К. Л. Серова*

Хлористый водород, выделяющийся в результате взаимодействия дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами в процессе реакции межфазной поликонденсации, может сильно влиять на ход процесса, изменяя pH среды и прекращая поликонденсацию. Поэтому большое значение в этом процессе имеют вещества, связывающие хлористый водород.

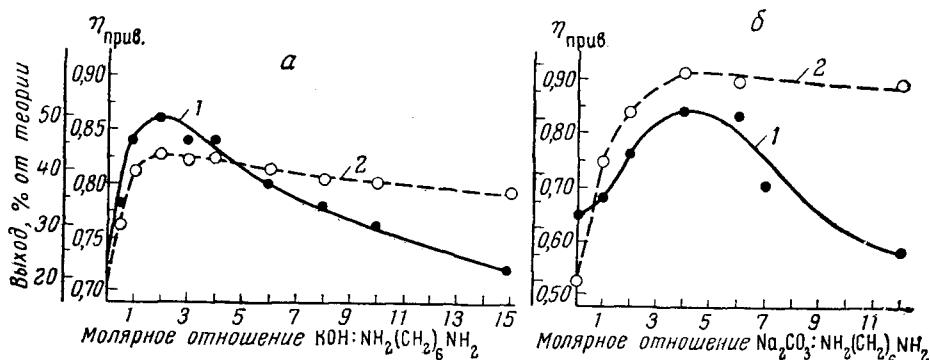
Известно, что в межфазной поликонденсации в качестве акцепторов выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода могут применяться различные соединения основного типа, как неорганические, так и органические [1–5]. В большинстве же случаев в качестве акцепторов кислоты применяются едкое кали или едкий натр в стехиометрических количествах в расчете на выделяющийся при поликонденсации хлористый водород. Однако в литературе нет данных о влиянии концентрации акцептора кислоты на молекулярный вес и выход образующихся полиамидов. Нами было исследовано влияние различных количеств акцептора кислоты при одной и той же концентрации исходных реагентов (0,15 моль/л) на процесс образования полигексаметиленадипинамида методом межфазной поликонденсации. На рис. а приведены данные о влиянии различных количеств едкого кали на молекулярный вес и выход полигексаметиленадипинамида. Как видно из этого рисунка, кривые, выраждающие изменение молекулярного веса и выхода полиамида в зависимости от молярного соотношения едкого кали и гексаметилендиамина, имеют максимум, причем максимальные значения молекулярного веса и выхода полимера соответствуют расчетному количеству едкого кали, необходимого для полного поглощения выделяющегося в ходе реакции поликонденсации хлористого водорода (молярное отношение KOH:диамин = 2). При меньших значениях этого отношения молекулярный вес и выход полиамида значительно снижаются, что, очевидно, связано с тем, что в этом случае едкого кали недостаточно для полного поглощения хлористого водорода, и на это расходуется часть диамина. При этом образуется переакционноспособный в условиях реакции солянокислый гексаметилендиамин, что и приводит к уменьшению выхода полимера. Понижение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида в этом случае можно объяснить тем, что свободные аминные концевые группы полиамида при недостатке свободной щелочи могут блокироваться выделяющимся хлористым водородом



обрывая цепи растущей макромолекулы. Увеличение количества едкого кали в реакционной среде (при молярном отношении KOH:диамин > 2) также приводит к понижению выхода и молекулярного веса полиамида, что связано, очевидно, с возрастанием скорости гидролиза исход-

ного дихлорангидрида. Особенно резко изменяется молекулярный вес полиамидов.

На рис. б приведены данные о влиянии различных количеств карбоната натрия на молекулярный вес и выход полиамидов. Характер изменения молекулярного веса и выхода полигексаметиленадипинамида в зависимости от количества добавляемого в реакцию карбоната натрия примерно таков же, что и в предыдущем случае, однако максимальное значение



Зависимость изменения приведенной вязкости (1) и выхода (2) полигексаметиленадипинамида от молярного отношения: *a* — едкое кали: гексаметилендиамин, *b* — карбонат натрия: гексаметилендиамин

вязкости полимера (молекулярного веса) и наилучший выход соответствуют молярному отношению соды и гексаметилендиамина, равному 4. Интересно также отметить, что в этом случае получаются более высокие выходы, чем при применении едкого кали (ср. рис. *a* и *b*). Это может быть связано с меньшей степенью гидролиза дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в данных условиях.

Карбонат натрия является более слабым основанием, чем едкое кали. Этим обстоятельством, очевидно, можно объяснить тот факт, что для полного связывания выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода, с целью предотвращения блокирования аминных групп и достижения максимального молекулярного веса при получении полиамидов межфазной поликонденсацией, необходимо брать в реакцию карбонат натрия в количествах больших, чем стехиометрическое.

При применении в качестве акцептора кислоты органического основания — пиридина — наблюдается другая картина (см. табл. 1). Присутствие пиридина в реакционной смеси отрицательно сказывается на протекании межфазной поликонденсации. С увеличением количества пиридина молекулярный вес и выход полиамида резко понижаются.

Известно, что циридин с соединениями типа CICOR образует комплексы, легко разлагаемые водой [6]:



Очевидно, при проведении межфазной поликонденсации в присутствии пиридина наряду с образованием полиамидов происходит образование комплексов пиридина с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, которые в дальнейшем легко разлагаются водой на соответствующие дикарбоновые кислоты и солянокислые соли пиридина. Это и приводит к резкому снижению выхода и молекулярного веса полимера соответственно количеству добавленного пиридина.

В литературе отмечалось [7,8], что при проведении межфазной поликонденсации добавление в водную фазу, содержащую диамин, нейтральных солей типа NaCl приводит к повышению выхода и молекулярных весов получаемых полимеров.

Таблица 1

Влияние добавки пиридина на выход и молекулярный вес полигексаметиленадипинамида

Молярное отношение пиридин : диамин	Выход полиамида, % от теории	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле
0	19,6	0,68
1	19,6	0,28
2	10,6	0,30
4	10,2	0,30
8	4,7	0,18

Таблица 2

Влияние добавки хлористого натрия в водную фазу при получении полигексаметиленадипинамида

(Концентрация исходных реагентов 0,15 моль/л)

Молярное отношение хлористый натрий : диамин	Выход полиамида, % от теории	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле
0	49,6	0,84
9	34,1	0,78
18	41,0	0,64
27	42,7	0,60
36	39,6	0,52

В нашем случае (табл. 2) при получении полигексаметиленадипинамида из исходных реагентов, взятых в концентрации 0,15 моль/л, при насыщении водной фазы различным количеством хлористого натрия увеличения молекулярных весов и выхода получаемых полiamидов не наблюдалось.

Выводы

1. Изучено влияние природы и различных количеств акцепторов кислоты, таких как KOH, Na_2CO_3 и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, на молекулярный вес и выход полигексаметиленадипинамида, полученного методом межфазной поликонденсации.

2. Показано, что при использовании едкого кали в качестве акцептора кислоты в межфазной поликонденсации наибольший молекулярный вес и выход полiamида получаются при молярном отношении акцептора к диамину, равном двум, а при использовании карбоната натрия — равном четырем.

3. Установлено, что с увеличением количества пиридина, применяемого как акцептора кислоты в межфазной поликонденсации, молекулярный вес и выход полiamида понижаются.

4. Показано, что насыщение водной фазы хлористым натрием в данных условиях не приводит к повышению молекулярного веса и выхода полигексаметиленадипинамида, получаемого межфазной поликонденсацией.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США 2808394, 1957; Chem. Abstrs., 52, 3356, 1958.
- Пат. США 2831834, 1958; Chem. Abstrs., 53, 1768, 1959.
- Пат. США 2816879, 1957; Chem. Abstrs., 52, 9618, 1958.
- Англ. пат. 737184, 1955; Chem. Abstrs., 51, 8222, 1956.
- Англ. пат. 785214, 1957; Chem. Abstrs., 52, 7774, 1958.
- А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, 33, 404, 1901.
- P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
- P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.

HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXVIII. ON THE SIGNIFICANCE OF HYDROCHLORIC ACID ACCEPTORS IN THE SYNTHESIS OF POLYAMIDES BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashev, K. L. Serova

Summary

The effect of the nature and concentration of acid acceptors (KOH , Na_2CO_3 and $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) on the synthesis of polyhexamethyleneadipamide by interfacial condensation has been investigated. It has been found that the highest yield and molecular weight of the polyamides are obtained at an acceptor-diamine ratio of 2 for KOH , and 4 for Na_2CO_3 . An increase in the amount of pyridine in the reaction medium leads to a fall in yield and in the molecular weight of the polymer.