

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 10

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XL. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОЭФИРОВ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе,
Л. В. Козлов, У Бан-юань*

Получение полимеров методом поликонденсации на границе раздела фаз все больше привлекает внимание исследователей. В настоящее время этим способом получены различные классы поликонденсационных полимеров: полиамиды, полиэфиры, полиуретаны и др. [1].

Метод межфазной поликонденсации был использован также и для синтеза смешанных полимеров. Так, например, описано получение этим способом смешанных полиэфиров [2, 3]. В предыдущих сообщениях [3—5] была показана возможность получения смешанных полиамидов как из смесей двух хлорангидридов дикарбоновых кислот с диамином, так и из смесей двух диаминов с хлорангидридом дикарбоновой кислоты. Были исследованы некоторые закономерности образования смешанных полиамидов в условиях поликонденсации на границе раздела фаз.

Вопрос о возможности получения методом межфазной поликонденсации полиамидоэфиров, а также о закономерностях процесса их образования до сих пор еще не был освещен в литературе. Целью данной работы являлось выяснение возможности получения полиамидоэфиров методом межфазной поликонденсации, изучение влияния реакционной способности исходных мономеров на состав и свойства образующихся полиамидоэфиров.

В качестве объекта исследования нами было выбрано взаимодействие хлорангидрида себациновой кислоты с гексаметилендиамином и дианом (*4,4'-диоксидифенилпропан*), которые брали в различных соотношениях. Выбор этих исходных соединений был обусловлен тем, что однородные полимеры на их основе сильно различаются по своей растворимости в *n*-ксилоле (полигексаметиленсебацинамид в *n*-ксилоле нерастворим, в то время как полиэфир себациновой кислоты и диана в *n*-ксилоле растворяется полностью), что делает возможным выделение гомополимеров из продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Синтез полиамидоэфиров был осуществлен нами как межфазной, так и равновесной поликонденсацией.

Поликонденсация на границе раздела фаз. К смеси 0,2 н. водных щелочных растворов диана и диамина (едкий натр берется из расчета двух молей на моль хлорангидрида кислоты) при энергичном перемешивании прибавляют 0,2 н. раствор хлорангидрида себациновой кислоты в гексане и перемешивают реакционную смесь 30 мин. Полученный полимер отфильтровывают, промывают гексаном, водным разбавленным раствором щелочи, горячей водой (до отрицательной реакции на ионы Cl⁻) и сушат при 60° в вакууме.

Равновесная поликонденсация. В конденсационные пробирки помещают смесь хлорангидрида себациновой кислоты, диана, диамина и нагревают в токе азота при постепенном повышении температуры от 150 до 190° в течение 5 час. Затем реакционную смесь нагревают в вакууме (1—2 мм) при 190—250° 3 часа и при 250°—13 час.

У полученных полимеров были определены: элементарный состав, удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле при 20°, температура текучести (из термомеханической кривой) и растворимость.

Для определения растворимости 1,0 г полимера и 200 мл *n*-ксилола помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, и кипятят 3 часа. Нерастворившуюся часть полимера отфильтровывают, промывают 20 мл *n*-ксилола, 50 мл гексана и сушат. Фильтрат концентрируют и осаждают растворимый полимер гексаном. Полимеры сушат при 60—80° в течение 3 час. в вакууме. Полученные результаты приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Свойства полиамидаэфиров, полученных при разных соотношениях исходных веществ методом межфазной и равновесной поликонденсации

Опыт, №	Молярное соотношение хлорангидрида себациновой кислоты: диан: гексаметилендиамин	Межфазная поликонденсация					Равновесная поликонденсация		
		выход полимера, %	приведенная вязкость раствора полимера в трикрезоле при 20°	содержание азота в полимере, %	температура текучести, °С	количество растворимой части полимера в <i>n</i> -ксилоле, %	приведенная вязкость раствора полимера в трикрезоле при 20°	температура текучести, °С	количество растворимой части полимера в <i>n</i> -ксилоле, %
1	1:1:0	77,5	0,04	0	16	100	0,89	31	100
2	1:0,8:0,2	77,3	0,09	2,41 2,26	36	77	0,15	71	92
3	1:0,6:0,4	57,3	0,22	5,10 5,19	115	45	0,27	115	46
4	1:0,5:0,5	61,3	0,39	6,17 6,15	178	33	0,37	142	22
5	1:0,4:0,6	57,6	0,46	6,85 6,76	164	28	0,33	138	18
6	1:0,2:0,8	40,2	0,68	8,14 8,14	197	14	0,27	178	9
7	1:0:1	43,1	0,72	9,92	210	0	0,65	210	0

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, растворимость полимеров, полученных методом межфазной поликонденсации, изменяется в зависимости от состава исходной смеси мономеров. Количество нерастворимой части полимера возрастает по мере увеличения содержания гексаметилендиамина в исходной смеси реагентов. Такое изменение растворимости полимеров может быть связано с образованием либо полиамидного гомополимера, либо полиамидаэфира. Если имеет место образование только гомополимеров, то растворимая и нерастворимая части образующегося полимера должны отличаться друг от друга по элементарному составу, поскольку нерастворимая часть должна представлять собой полигексаметиленсебацинамид, а растворимая часть — полидиансебацинат. Следовательно, в растворимой части полимеров, синтезированных нами методом межфазной поликонденсации, не должно содержаться азота. Однако, как видно из табл. 2, растворимые в *n*-ксилоле части полимеров, полученных при различных соотношениях исходных компонентов, содержат азот. Кроме того, у нерастворимой в *n*-ксилоле части полимеров содержание азота меньше, чем должно бы быть у полиамидного гомополимера (содержание азота в полигексаметиленсебацинамиде составляет 9,92%).

Эти данные позволяют заключить, что при взаимодействии гексаметилендиамина, диана и хлорангидрида себациновой кислоты в условиях межфазной поликонденсации образуется полиамидаэфир.

Однако свойства полиамидаэфиров, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией, несколько отличаются друг от друга. На рис. 1 представлено изменение содержания растворимой в *n*-ксилоле части полимера в зависимости от состава полиамидаэфиров, полученных межфазной (кривая 1) и равновесной (кривая 2) поликонденсацией. Из рис. 1

видно, что эти кривые изменения содержания растворимой части полимеров отличаются друг от друга. Так, полиамидоэфиры, полученные равновесной поликонденсацией и содержащие в своем составе не более 40 мол. % гексаметилендиамина, лучше растворимы в *n*-ксилоле, чем соответствующие полимеры, полученные неравновесной поликонденсацией. Дальнейшее повышение содержания в смеси исходных веществ гексаметилендиамина в случае равновесной поликонденсации приводит к понижению растворимости образовавшегося сополимера по сравнению с полимерами, полученными неравновесной поликонденсацией.

Аналогичная картина наблюдается и при сопоставлении температур течения полимеров, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией. Так, температуры течения полимеров, полученных межфазной поликонденсацией, когда в смеси исходных веществ гексаметилендиамина содержится не более 40 мол. %, несколько ниже, чем у соответствующих полимеров, полученных равновесной поликонденсацией. Из сравнения термомеханических кривых полимеров (рис. 2), полученных обоими методами, видно, что они несколько отличаются друг от друга. Термомеханические кривые полимеров, полученных межфазной поликонденсацией, имеют более пологий ход, чем кривые полимеров соответствующих составов, полученных высокотемпературной поликонденсацией. То обстоятельство, что растворимости и термомеханические кривые полимеров, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией при взаимодействии

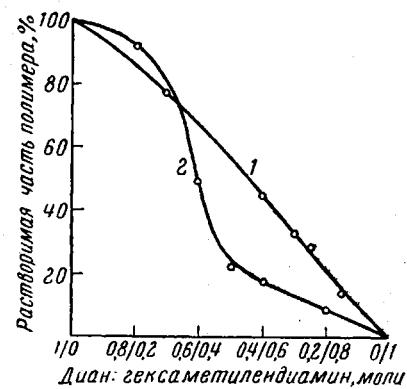


Рис. 1. Изменение растворимости полимера в *n*-ксилоле в зависимости от состава полиамидоэфира

1 — межфазная поликонденсация; 2 — равновесная поликонденсация

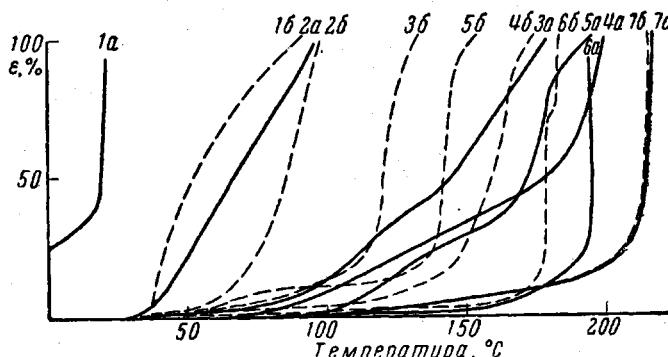


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров.

Цифры у кривых соответствуют порядковым номерам полимеров, приведенных в табл. 1. Буквой *a* обозначены полимеры, полученные межфазной поликонденсацией, буквой *b* — полимеры, полученные равновесной поликонденсацией

хлорангидрида себациновой кислоты, гексаметилендиамина и диана, отличаются друг от друга, говорит о некотором различии их строения.

Как видно из табл. 2 (опыт 2), содержание азота в неподвергнутых разделению полимерах, полученных равновесной и неравновесной поликонденсацией, незначительно отличается друг от друга; содержание же азота в растворимой и нерастворимой частях полимеров резко различается. Так, в растворимой части полимера, синтезированного равновесной поли-

конденсацией, азота содержится почти в 2 раза больше, чем у соответствующего полимера, полученного межфазной поликонденсацией.

Для нерастворимой части полимера наблюдается обратная картина. Этот факт несомненно указывает на то, что строение полимеров, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией, различно. Полиамидоэфир, полученный равновесной поликонденсацией, более однороден

Таблица 2

Содержание азота в полиамидоэфирах (%)

Опаг. №	Молярное соотношение хлорангидрида себациновой кислоты: диана : гексаметилдиамин	Неравновесная поликонденсация			Равновесная поликонденсация		
		полученный полимер (не-разделенный)	нерастворимая часть полимера	растворимая часть полимера	полученный полимер (не-разделенный)	нерастворимая часть полимера	растворимая часть полимера
1	1:0,8:0,2	2,41	6,81	Следы	—	2,81	1,06
		2,26	6,87			2,82	1,25
2	1:0,5:0,5	6,17	8,55	1,96	5,29	4,62	3,58
		6,15	8,86	1,89	5,51	4,54	3,66
3	1:0,2:0,8	8,14	8,83	1,85	—	7,79	7,32
		8,14	8,82	1,78		7,76	

по составу, чем полимер, синтезированный межфазной поликонденсацией. Неоднородность полиамидоэфира, полученного межфазной поликонденсацией, по-видимому, связана с механизмом его образования. Из полученных данных можно сделать некоторые предположения относительно механизма образования полиамидоэфиров в процессе межфазной поликонденсации.

Есть основание предполагать, что образование полиамидоэфиров в реакции межфазной поликонденсации происходит на границе раздела двух несмешивающихся растворов, преимущественно со стороны водной фазы. Это предположение основывается на различии в распределении исходных веществ (хлорангидрида себациновой кислоты, диана и гексаметилдиамина) между фазами. Имеющиеся в литературе данные [6—8] о гидролизе хлорангидридов дикарбоновых кислот позволяют допустить, что хлорангидрид себациновой кислоты в условиях межфазной поликонденсации может диффундировать из органической фазы в водную. Гексаметилдиамин в условиях межфазной поликонденсации находится в обеих фазах (органической и водной). Что же касается фенолята диана, то, основываясь на литературных данных об ограниченности растворимости ионов в неполярных растворителях, можно принять следующее: если ион диана и растворим в органической фазе, то его растворимость должна быть во много раз меньше растворимости диамина. Так как все три компонента реакции могут находиться одновременно на поверхности раздела и в водной фазе, есть все основания предполагать, что преимущественно именно здесь и должно протекать образование полиамидоэфира. Однако поскольку в процессе реакции диффузия диамина из водной фазы в органическую происходит быстрее, чем иона фенолята, то полимер, получающийся в органической фазе, должен быть обогащен амидными звеньями, а полимер, образующийся в водной фазе,— эфирными звеньями, т. е. в составе образующегося полиамидоэфира должна быть часть, обогащенная остатками диамина, и часть, обогащенная остатками диана. Это предположение хорошо согласуется с нашими данными, приведенными в табл. 2.

Как видно из табл. 2, полимер, полученный межфазной поликонденсацией, в нерастворимой части содержит азота в несколько раз больше, чем в растворимой, т. е. в составе полимера есть часть, обогащенная азотом. Если высказанное предположение правильно, то изменение условий проведения реакции межфазной поликонденсации, в частности

изменение распределения реагентов между обеими фазами, должно сказаться на составе образующегося полимера. С целью выяснения этого нами была проведена реакция межфазной поликонденсации при различных скоростях перемешивания растворов реагирующих веществ. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства полиамидоэфиров, полученных методом межфазной поликонденсации при различных соотношениях исходных веществ и разных скоростях перемешивания реакционной массы

№ опыта	Молярное соотношение хлорангидрида себациновой кислоты : диан : гексаметилендиамина	Скорость перемешивания 1000 об/мин.			Скорость перемешивания 6000 об/мин.		
		приведенная вязкость раствора полимера в трикремезоле при 20°	температура течения, °C	содержание азота в полимере, %	приведенная вязкость полимера в трикремезоле при 20°	температура течения, °C	содержание азота в полимере, %
1	1:1:1	0,64	203	8,83 9,04	0,48	205	8,88 8,99
2	2:1:1	0,61	203	8,67 8,75	0,87	177	6,24 6,79
3	6:5:1	0,23	194	7,16 6,88	0,18	47	2,17 1,96

Как видно из этой таблицы, состав и свойства полиамидоэфиров, полученных при различных скоростях перемешивания (1000 и 6000 об/мин.), различаются. Содержание азота и температуры течения полиамидоэфиров, полученных при перемешивании реакционной массы со скоростью 6000 об/мин., в опытах 2 и 3 (табл. 3) значительно ниже, чем у полиамидоэфиров, полученных при скорости перемешивания 1000 об/мин. Особенно наглядно это видно на полиамидоэфире, полученном при соотношении исходных реагентов (хлорангидрид себациновой кислоты, диан и гексаметилендиамина) 6 : 5 : 1. В этом случае содержание азота в полиамидоэфире, полученном при скорости перемешивания 6000 об/мин., упало до 2,07%, а температура течения до 47°, в то время как у полимера, синтезированного при скорости перемешивания 1000 об/мин., содержание азота составляло 7,02%, а температура течения была равна 194°.

Уменьшение содержания азота в полимерах, полученных межфазной поликонденсацией при более интенсивном перемешивании реакционной массы, по-видимому, подтверждает высказанное выше предположение о месте образования полиамидоэфира. С возрастанием скорости перемешивания реакционной массы увеличивается поверхность раздела фаз, возрастает диффузия хлорангидрида себациновой кислоты в водную фазу, что и создает лучшие условия для образования полиамидоэфира.

Приведенные в табл. 3 данные позволяют также сделать и некоторые заключения о взаимной реакционной способности гексаметилендиамина и диана с хлорангидридом себациновой кислоты в условиях межфазной поликонденсации. То обстоятельство, что в первом опыте (см. табл. 3) полимер получается с содержанием азота, близким к полиамидному гомополимеру (полигексаметиленсебацинамид содержит азота 9,92%), и содержание азота в полимере не уменьшается с увеличением скорости перемешивания реакционной массы, указывает на большую реакционную способность гексаметилендиамина по сравнению с дианом.

Выводы

1. Установлена возможность образования полиамидоэфиров на основе хлорангидрида себациновой кислоты, диана (4,4'-диоксидифенилпропан) и гексаметилендиамина методом межфазной поликонденсации.

2. Синтезирован ряд полиамидоэфиров на основе гексаметилендиамина, диана и хлорангидрида себациновой кислоты как равновесной, так и межфазной поликонденсацией. Исследованы свойства полученных полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов, Успехи химии, 30, 593, 1961.
2. W. M. Eareckson, J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1482, 1959.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, А. Ю. Альбина, Высокомолек. соед., 3, 673, 1960.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2, 838, 845, 1960.
6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
8. Т. И. Шейн, Г. И. Кудрявцев, Л. Н. Власова, Химич. волокна, 1960, № 5, 13.

HETEROCHAIN POLYESTERS. XL. SYNTHESIS OF POLYAMIDOESTERS BY THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION METHOD

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, T. M. Frunze,
L. V. Kozlov, U Ban-yuan

Summary

Polyamidoesters have been prepared from sebacic acid, dian and hexamethylenediamine by interfacial and equilibrium polycondensation methods. The solubility and flow point of the polyamidoesters in *p*-xylene diminish with increase in content of the amide component of the polymer. Polyamidoester has been shown to form in the polycondensation of sebacyl chloride with dian and hexamethylenediamine.