

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 11

УДК 541.64+678.01:53+678.675

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

**O. Я. Федотова, С. А. Закошников, И. П. Лосев**

В предыдущих сообщениях [1—4] было описано влияние различных факторов, имеющих значение в процессе межфазной поликонденсации (растворители, концентрация исходных веществ, pH среды и т. п.), а также свойства арилалифатических полиамидов, полученных этим методом из некоторых ароматических диаминов и хлорангидридов себациновой, терефталевой и фумаровой кислот. В результате проведенных исследований удалось получить полимеры с новыми свойствами, более высокомолекулярные, чем полимеры, образующиеся в расплаве из тех же диаминов и дикарбоновых кислот. Наряду с этим был получен ряд полиамидов, синтез которых не удавалось выполнить другими методами (политерефталамиды из N-замещенных ароматических диаминов).

В данном сообщении излагаются результаты синтеза полиамидов из 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и хлорангидридов янтарной, глутаровой, адипиновой и пимелиновой кислот. Как условия реакции, так и свойства полиамидов, образующихся при межфазной поликонденсации из указанных веществ, сравнительно мало изучены, а некоторые из них вообще еще не были получены ни одним из известных способов.

Синтез полиамидов проводили на границе раздела органической (бензол,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) и водной фаз, причем было изучено влияние соотношения реагентов, pH среды, природы растворителей, концентрации исходных веществ, соотношения водной и органической фаз, температуры реакции, а также влияние эмульгаторов.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества синтезировали по известным методикам и очищали до получения констант, соответствующих литературным данным: 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан [5], т. пл. 155°.

Хлорангидриды кислот: янтарной [6], т. кип. 72°/7 мм; глутаровой [7], т. кип. 86°/5 мм; адипиновой [8], т. кип. 124°/8 мм и пимелиновой [9], т. кип. 120°/5 мм.

Навеску тонкоизмельченного диамина и раствор щелочи (1 н. КОН) помещали в пробирку (диаметром 70 и высотой 150 мм), затем заливали воду до соответствующего объема водной фазы и наконец при работающей пропеллерной мешалке (3500 об/мин) вводили раствор хлорангидрида кислоты. Полученный гель разрушали отгонкой растворителя водяным паром. Осадок полимера многократно отмывали от примесей горячей водой и ацетоном, высушивали при 80° до постоянного веса, после чего определяли выход и удельную вязкость 0,5%-ных растворов в 98%-ной серной кислоте при 20° в вискозиметре Оствальда — Пинкевича.

## Результаты и их обсуждение

Ввиду слабой растворимости 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана в воде его применяли в виде суспензии, причем степень его дисперсности оказывала незначительное влияние на выход и молекулярный вес образующихся полiamидов.

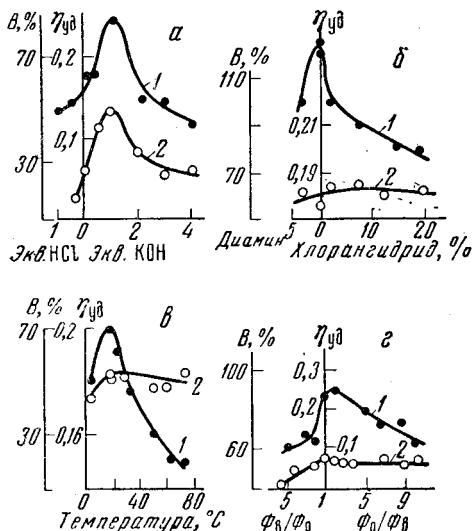


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости ( $\eta_{UD}$ ) (1) и выходов (B) (2) поли-3,3'-диметилдифенилметансукициниамида: а — от добавок щелочи и кислоты; б — от соотношений исходных веществ; в — от температуры реакции; г — от соотношения объемов фаз: водной ( $\Phi_{водн.}$ ) и органического растворителя ( $\Phi_{орг.}$ )

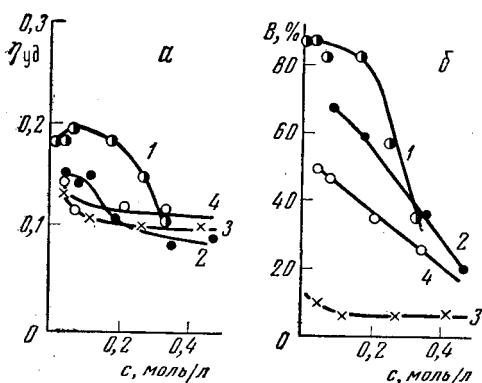


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости ( $\eta_{UD}$ ) (а) и выходов (B) (б) поли-3, 3'-диметилдифенилметансукициниамида от концентрации исходных веществ в различных растворителях: 1 —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 2 —  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; 3 —  $\text{CCl}_4$ ; 4 — эфир

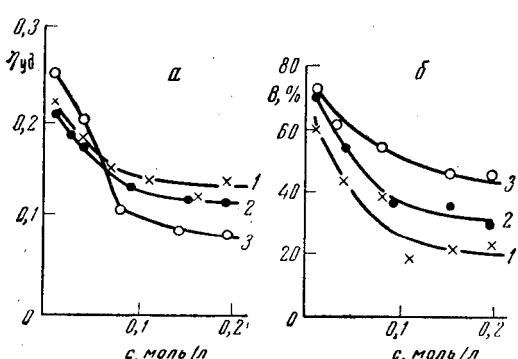


Рис. 3. Сравнительная зависимость удельной вязкости ( $\eta_{UD}$ ) (а) и выходов (B) (б) поли-3,3'-диметилдифенилметанглутар-(1), -адипинил-(2), -пимелинамидов (3) от концентрации исходных веществ в бензоле

Последовательность и скорость введения раствора щелочи в ходе синтеза также не оказывают значительного влияния на свойства полимеров. Количество щелочи, необходимой для получения более высокомолекулярного полимера с наибольшим выходом, изучено на примере реакции сукцинилхлорида с диамином и равно 1 эквиваленту KOH. Это ниже, чем в случае себацинил- и терефталилхлоридов в реакции с тем же диамином, что, по-видимому, зависит от относительной скорости гидролиза хлорангидридов (рис. 1, а).

Удельная вязкость и выходы полимеров (рис. 1, б) так же, как и при реакции с другими хлорангидридами [1—3], мало зависят от соотношения исходных веществ.

Следует отметить, что повышение температуры реакции выше 20°, которое мы проследили на примере поликонденсации сукцинилхлорида с диамином (в системе фаз толуол — вода), отрицательно влияет на удельную вязкость и выход полимера, вызывая ускорение скорости гидролиза хлорангидрида (рис. 1, в).

Изучение влияния природы растворителей и концентрации исходных веществ (рис. 2, а и б, рис. 3, а и б) в пределах 0,009—0,8 моль/л показало, что лучшие результаты по выходу и удельной вязкости получаются при сравнительно большом разведении (0,01—0,03 моль/л).

Эти показатели зависят от природы растворителей и определяются главным образом растворяющей способностью их по отношению к хлорангидриду и диамину, а также их полярностью, которая оказывает ориентирующее влияние на поверхность раздела фаз. Использованные в реакции растворители можно расположить по убывающей активности в ряд:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_6 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} > \text{CCl}_4$ .

Важным вопросом при исследовании процесса поликонденсации является изучение влияния поверхности раздела фаз. Проводя реакцию хлорангидрида янтарной кислоты с диаминодитолилметаном при различном соотношении объемов фаз (рис. 1, г) и различной скорости перемешивания, мы получили наибольшие выходы и молекулярные веса полимеров при соотношении фаз бензол: вода 1 : 1 и 2 : 1 при скорости перемешивания 3500 об/мин.

Для улучшения смачиваемости диамина, а также увеличения поверхности раздела фаз нами были применены некоторые эмульгаторы, и в частности ОП-10, в присутствии которого реакция того же диамина с хлорангидридами себациновой и терефталевой кислот протекала с образованием более высокомолекулярных полиамидов. Однако при реакции с сукцинилхлоридом наблюдалось снижение выхода и вязкости полиамида. Эмульгатор мерзолят сильно загрязняет продукты реакции.

Все полученные полиамиды представляют собой белые порошкообразные вещества, нерастворимые в органических растворителях, растворимые только в концентрированной серной кислоте. Рентгенограммы полимеров указывают на их слабо выраженную кристалличность. Температуры плавления полученных полиамидов поникаются с увеличением количества метиленовых групп в радикале хлорангидрида и не обнаруживают обычной для полиамидов зависимости от четного и нечетного их числа, несмотря на сравнительно близкий коэффициент полимеризации. Свойства полученных полиамидов сведены в таблицу.

Свойства полученных полиамидов

Полиамид из 4,4'-диамино-дитолилметана и хлорангидридов кислот	$\eta_{\text{уд}}$	Т. пл., °C	Т. разложения, °C
Янтарной	0,200	262—265	375
Глутаровой	0,222	250—254	355
Адипиновой	0,238	238—246	355
Пимелиновой	0,258	208—217	365

## Выводы

1. Описаны полиамиды, полученные методом межфазной поликонденсации из 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и хлорангидридов янтарной, глутаровой, адипиновой и пимелиновой кислот.
2. Изучено влияние соотношения исходных веществ, концентрации растворов, природы растворителей pH среды, температуры, соотношения органической и водной фаз, наличия эмульгаторов.
3. Полученные полиамиды — белые порошкообразные вещества — растворимы только в серной кислоте, обладают слабо выраженной кристалличностью, имеют т. пл. 208—265° (в зависимости от числа метиленовых групп в радикале хлорангидрида кислоты) и удельную вязкость 0,2—0,258.

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

Поступила в редакцию  
5 IV 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
2. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 3, 1528, 1961.
3. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Коzyрева. Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
4. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 5, 881, 1963.
5. О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.
6. О. Beilstein, Ber., 62, 613, 1929.
7. Словарь органических соединений, Изд. ин. лит., 1949 г., т. II, стр. 120.
8. Там же, т. I, стр. 31.
9. Там же, т. III, стр. 491.

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

O. Ya. Fedotova, S. A. Zakoshchikov, [I. P. Losev]

### Summary

A number of polyamides from 4,4'-diamino-3,3'-dimethylphenylmethane and succinyl, glutaryl, adipyl and pimelyl chlorides have been prepared by interfacial polycondensation. The influence of a number of factors on the properties of the polyamides has been investigated, including the concentration and ratio of the reactants, the nature of the solvent, the pH of the aqueous phase, the reaction temperature and the phase volume ratio. The effect of the emulsifiers on the yield and specific viscosity of the polyamides has been determined. The properties of the polyamides have been described.