

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 11

УДК 542.952.6+678.665

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖФАЗНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ДИАМИНОВ
И ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ *

О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев

Нами показано, что алифатические дицианэтилированные диамины способны вступать в реакцию межфазной поликонденсации с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, образуя полиамиды [1]. С другой стороны, ароматические дицианэтилированные диамины, реакционная способность вторичных аминных групп которых сильно понижена, с хлорангидридами кислот не реагируют.

Представлялось интересным подробнее выяснить основные закономерности межфазной поликонденсации дицианэтилированных алифатических диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот. В качестве исследуемой пары были выбраны N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметилендиамин и дихлорангидрид адициновой кислоты. При этом исследовалось влияние на течение процесса таких факторов, как количество эмульгатора, характер органической фазы, количество акцептора кислоты, концентрация реагирующих веществ.

Уже первые опыты по межфазной поликонденсации дицианэтилированного гексаметилендиамина (ДЦГМД) показали, что образующийся липкий полиамид быстро налипает на стенки реакционного сосуда и мешалку и практически удаляется из сферы реакции. С целью стабилизации образующейся суспензии были сделаны попытки введения в реакционную смесь эмульгаторов, в частности эмульгатора ОП-10. Это облегчило последующее выделение продукта и позволило получить полиамид с несколько большим молекулярным весом.

На рис. 1 показана зависимость выхода и удельной вязкости полиамида от количества введенного в реакцию эмульгатора, оптимальное содержание которого составляет $\sim 0,3\%$ от водной фазы, что согласуется с данными, полученными ранее для ряда ароматических и арилалифатических полиамидов [2]. Реакцию проводили при концентрации реагентов 0,20 моль/л. Образующийся хлористый водород поглощался дополнительным расчетным количеством диамина.

Необходимо отметить, что, по-видимому, в связи с относительно невысокой реакционной способностью исходного диамина полимеры получаются с невысокими молекулярными весами и выходами, причем изменение условий реакции сравнительно слабо влияет на эти показатели, хотя основные закономерности отчетливо выявляются.

Повышение концентрации реагентов влияло достаточно резко только в области низких концентраций (до 0,2 моль/л). Это значение оказалось

* 3-е сообщение из серии «Синтез и превращения полиамидполинитрилов».

оптимальным для полигексаметилен-N,N'-ди-(β -цианэтил)адипинамида в данных условиях. Дальнейшее повышение концентрации несколько уменьшало абсолютные значения удельной вязкости и выхода, по-видимому, вследствие интенсивного гелеобразования, замедляющего все процессы. Оптимальные значения удельной вязкости и выхода соответствовали одному и тому же значению концентрации (рис. 2, а и б). Интересно, что в случае N-алкилзамещенных полиамидов из ароматических диаминов, изучавшихся ранее, кривые такого характера, имеющие максимумы, наблюдались только в случае применения хлоргидратов этих диаминов [3].

Если же в реакцию вводили основания этих диаминов, то зависимость имела вид плавной кривой, поднимающейся с увеличением концентрации, что связано с различием в растворимости исходных веществ. ДЦГМД, так же как и хлоргидраты ароматических диаминов, хорошо растворим в воде. Его диффузия к поверхности раздела происходит равномерно по мере израсходования. При оптимальном заполнении поверхности раздела наблюдаются наибольшие значения удельной вязкости и выхода. Гелеобразование, усиливающееся с ростом концентрации, затрудняет подход дополнительных количеств диамина к зоне реакции. Это вызывает некоторое уменьшение молекулярного веса и выхода полиамида.

Рис. 1. Влияние количества эмульгатора на удельную вязкость и выход полигексаметилен-N,N'-ди-(β -цианэтил)адипинамида:

1 — удельная вязкость; 2 — выход

чения удельной вязкости и выхода. Гелеобразование, усиливающееся с ростом концентрации, затрудняет подход дополнительных количеств диамина к зоне реакции. Это вызывает некоторое уменьшение молекулярного веса и выхода полиамида.

В случае оснований ароматических диаминов плохая растворимость последних в водной фазе определяет то, что оптимальная концентрация диаминов в растворе не достигается даже при достаточно высоких концентрациях последних [3].

Известно, что существенную роль при межфазной поликонденсации играет наличие в реакционной среде добавок кислоты и щелочи. Введение в реакцию щелочи повышало молекулярный вес и выход полиамида, причем оптимальные количества этих добавок составляют ~ 2 моля щелочи на 1 моль диамина и дихлорангидрида, т. е. при теоретическом израсходовании выделяющегося хлористого водорода и вводимой щелочи (рис. 3, а и б). Чрезмерное увеличение количества щелочи ускоряло гидролиз дихлорангидрида и понижало молекулярный вес и особенно выход полиамида. При добавлении в реакционную смесь кислоты выход полимера резко падал, что, вероятно, объясняется образованием в кислой среде хлоргидрата диамина, диссоциация которого в этих условиях подавлялась.

Известно, что существенную роль в процессе образования полиамида на границе двух фаз играет природа органической фазы. Растворимость исходных веществ и полимера, физико-химические явления на границе органической фазы и воды (поверхностное натяжение, скорость массопередачи через границу раздела), определяемые природой применяемого растворителя, существенным образом влияют на процессы роста полимерной цепи. Наибольшие значения молекулярного веса и выходов полиамида были получены при применении бензола в качестве органической фазы. Применение растворителей других классов (четыреххлористого углерода и гептана) значительно уменьшало удельные вязкости и выходы, в то же время не меняя общего характера закономерностей и не изменяя оптимальных значений концентрации исходных реагентов и количества вводимой щелочи.

Изучая свойства полиамида, полученного межфазной поликонденсацией, мы обратили внимание на отличие его свойств от свойств полиамида из этих же исходных веществ, полученного поликонденсацией в расплаве.

Так, полиамид из ДЦГМД и адипиновой кислоты, полученный в расплаве при 160° и выделяющий при омылении боковых групп теоретическое количество аммиака, при удельной вязкости в диметилформамиде (ДМФ) 0,033 представлял собой воскоподобную массу, хрупкую при изломе, растворялся в метаноле, почти полностью в воде и не растворялся

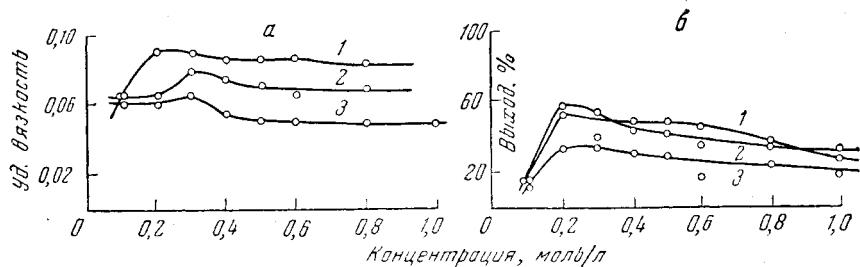


Рис. 2. Влияние концентрации исходных реагентов на удельную вязкость и выход полигексаметилен-N,N'-ди-(β-цианэтил)адипинамида:
а — удельная вязкость, б — выход; 1 — бензол, 2 — четыреххлористый углерод, 3 — гептан

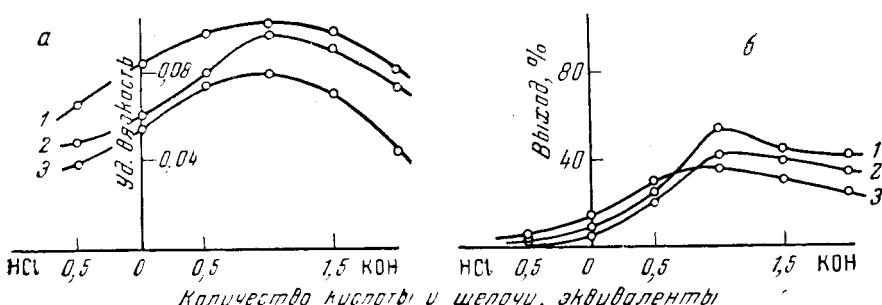


Рис. 3. Влияние добавок кислоты и щелочи на удельную вязкость и выход полигексаметилен-N,N'-ди-(β-цианэтил)адипинамида.

Обозначения те же, что на рис. 2

в хлорированных углеводородах и кетонах, и наоборот, полиамид, полученный поликонденсацией на границе фаз при удельной вязкости в ДМФ 0,103 (т. е. в три раза большей) имел вязкую консистенцию, растворялся в ацетоне, тетрахлорэтане, плохо растворялся в метаноле и совсем не растворялся в воде. При омылении боковых групп также выделялось теоретическое количество аммиака.

Ранее было показано [1], что при поликонденсации в расплаве процесс удлинения цепи может сопровождаться рядом побочных реакций. Часть из них — децианэтилирование, взаимодействие нитрильных и карбоксильных групп, омыление нитрильных групп до карбоксильных — контролировалась замерением количества аммиака, выделяющегося при омылении боковых функциональных групп. Уменьшение содержания этих групп наблюдается только при температурах выше 160° [1].

В то же время частичное омыление нитрильных групп до амидных не может контролироваться химическим функциональным анализом. При небольших степенях омыления изменение количества выделяющегося аммиака не превышает погрешность определения. Применение ИК-спектроскопии оказалось ненадежным ввиду того, что области поглощения

первичной амидной группы совпадают с областями поглощения ряда других групп, и при небольших концентрациях первичных амидных групп применение этого метода не рационально.

Более надежным способом доказательства происходящего в процессе поликонденсации омыления нитрильных групп является элементарный

Свойства полиамидов

Способ получения	Уд. вязкость 0,5%-nego раствора в ДМФ	Содержание омыляемых боковых групп, %		Элементарный состав, %					
				найдено			вычислено на структурную единицу		
		найдено	вычислено	C	H	N	C	H	N
Поликонденсация в расплаве	0,033	14,50 14,90	15,67	60,30 60,70	8,86 8,81	14,53 14,37			
Поликонденсация на границе фаз	0,103	14,98 15,27	15,67	64,25 64,09	8,80 8,70	17,04 16,89	65,0	68,43	16,86

анализ. Как показано в таблице, теоретическое содержание азота и углерода имеет место только у полиамида, полученного поликонденсацией на границе фаз, и наоборот, значительное уменьшение содержания этих элементов наблюдается в случае поламида, полученного поликонденсацией в расплаве.

Необходимо отметить, что происходящее частичное омыление нитрильных групп до амидных уменьшает интенсивность полосы поглощения, характерной для нитрильной группы в ИК-спектрах в области 2250 см^{-1} .

Экспериментальная часть*

Исходные вещества. В работе применяли хроматографически чистый N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметилендиамин, получение которого было описано нами ранее [4].

Дихлорангидрид адипиновой кислоты был получен из адипиновой кислоты и пятихлористого фосфора [5]. Растворители перед применением высушивали и перегоняли.

Поликонденсация на границе фаз. 20 мл раствора дихлорангидрида в органическом растворителе осторожно приливали к 20 мл водного раствора диамина, эмульгатора, кислоты или щелочи. В случаях применения для связывания выделяющегося хлористого водорода диамина требуемое количество последнего растворяли в водной фазе. Реакцию проводили в пробирке диаметром 40 и высотой 150 мм, снабженной двухрядной двухпластной мешалкой (4000 об/мин, определение по тахометру). На мотор мешалки подавали постоянное напряжение, контролируемое по вольтметру.

Реакцию вели в течение 30 мин., в результате образовывался бесцветный гель. После отгонки растворителя с водяным паром полiamид оседает на дне пробирки в виде липкой массы, которую после отделения от водного слоя высушивали в вакууме при 60° в течение 10 час.

Удельную вязкость 0,5%-ных растворов полиамидов в ДМФ определяли вискозиметром Пинкевича. Омыление боковых азотсодержащих групп проводили ортофосфорной кислотой, взятой в количестве 10 г на 1 г поламида. Аммиак выделялся в перегонной колбе и улавливался 0,5 н. соляной кислотой.

Спектры поглощения в ИК-области снимали на спектрофотометре UR-10 с пленок поламидов, нанесенных на стекла из NaCl из растворов

* В проведении экспериментальной части работы принимала участие З. С. Федотова.

в метаноле (полиамид, полученный поликонденсацией в расплаве) или в ацетоне (полиамид, полученный поликонденсацией на границе фаз), причем в обоих случаях концентрация растворов, объем раствора, наносимый каждый раз, и количество нанесенных слоев были одинаковыми.

Выводы

1. Получен N,N'-ди-(β-цианэтил)адипинамид методом межфазной поликонденсации и изучено влияние различных условий реакции на удельную вязкость и выход полимера.

2. Показано, что метод межфазной поликонденсации позволяет получить полиамид, химическое строение которого отвечает полигексаметилен-N,N'-ди-(β-цианэтил)адипинамиду, в то время как в условиях поликонденсации в расплаве часть боковых нитрильных групп омыляется до амидных.

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

Поступила в редакцию
30 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленская, Сб. Гетеропенные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 139.
2. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Г. К. Генкина, Л. Б. Дынина, Высокомолек., соед., 3, 1524, 1961.
3. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 5, 881, 1963.
4. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 34, 189, 1964.
5. R. A. Feagan, T. E. Copenhaver, J. Amer. Chem. Soc., 62, 869, 1940.

CERTAIN REGULARITIES IN THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF DICYANETHYLATED DIAMINES AND DIACYL CHLORIDES

O. Ya. Fedotova, M. I. Shtilman, I. P. Losev

Summary

It has been shown that in the interfacial polycondensation of dicyanethylated diamines and diacyl chlorides completely dicyanethylated polyamides are formed, whereas in the polycondensation of these amides and the dicarboxylic acids in the melt part of the nitrile side groups is hydrolyzed to amide groups. The effect of the initial concentrations, acid and alkali additions and the nature of the organic phase on the yield and specific viscosity of cyanethylated polyhexamethylenadipamide has been investigated.