

УДК 678.675

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ АМИДНОГО ТИПА**

В. М. Савинов, Л. Б. Соколов

Растворители амидного типа (диметилформамид, диметилацетамид и др.) находят в настоящее время широкое применение для проведения различных химических реакций [1—3]. Благодаря наличию основных свойств [4, 5] и высокой растворяющей способности особый интерес представляет использование их для осуществления необратимых реакций поликонденсации с участием хлорангидридов кислот, в частности, для получения некоторых ароматических полиамидов.

Ранее [6] нами был рассмотрен ряд общих закономерностей синтеза поли-*m*-фениленизофталамида в растворе при использовании диметилацетамида в качестве растворителя. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению реакций между хлорангидридами кислот и аминами в растворах в диметилформамиде (ДМФА) и диметилацетамиде (ДМАА) как на примере синтеза полиамидов, так и на некоторых модельных системах.

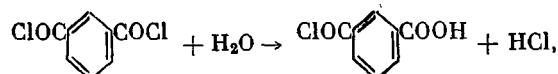
Результаты и их обсуждение

Как указывалось ранее [6], получение высокомолекулярных полиамидов взаимодействием хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами в растворе в ДМАА осуществляется смешением эквимолекулярных количеств исходных веществ при низкой температуре, причем используемый хлорангидрид вводится в раствор диамина в твердом виде.

Принятая методика синтеза и выбранный растворитель, как это видно из табл. 1, являются наиболее приемлемыми для получения высокомолекулярных продуктов. Предварительное растворение хлорангидрида в ДМАА, что было бы очень удобно для практических целей, равно как и замена ДМАА на ДМФА, как на более доступный и дешевый растворитель, ведут к реакному понижению молекулярного веса образующихся полимеров.

Если понижение молекулярного веса в случае предварительного растворения хлорангидрида в ДМАА можно было отнести за счет примесей к растворителю, реагирующих прежде всего с хлорангидридом в процессе его растворения, то причины уменьшения молекулярного веса при использовании ДМФА вместо ДМАА совершенно не ясны [7]. Однако и в первом случае понижение молекулярного веса нельзя объяснить только наличием примесей. В самом деле, используемый нами ДМАА может содержать две основные нежелательные примеси — диметиламин и воду. Количественное определение диметиламина (титрованием водного раствора кислотой) показало его отсутствие, содержание же воды (по Фишеру) не превышало 0,05 %. В связи с тем, что количество воды в ДМАА невелико, а также учитывая различную реакционную способность 1-й и 2-й хлорангидридных групп, при растворении хлорангидрида в ДМАА должна иметь место

реакция тидролиза его, которую можно представить следующим образом:



т. е., вероятнее всего, произойдет омыление одной хлорангидридной группы в молекуле дихлорангидрида с образованием монохлорангидрида, в результате чего изменится соотношение реакционноспособных функциональных групп, что и поведет к снижению молекулярного веса. Однако, если рассчитать количество образующегося монохлорангидрида, исходя

Таблица 1

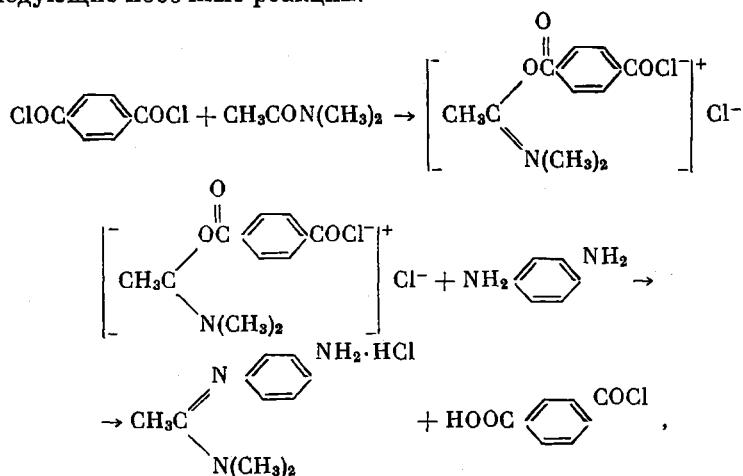
Зависимость вязкости полиамидов изофтальевой кислоты от растворителя и способа введения хлорангидрида

Растворитель	Диамин	Способ введения хлорангидрида	$[\eta] = \ln \eta_{\text{отн}} / c$ при $c = 0,5 \text{ г}/100 \text{ мл в H}_2\text{SO}_4$ при 20°
ДМАА	<i>m</i> -Фенилендиамин	Твердый хлорангидрид	1,52
ДМАА	<i>n</i> -Фенилендиамин	То же	1,60
ДМАА	<i>m</i> -Фенилендиамин	В виде раствора в диметилацетамиде	0,49
ДМФА	То же	Твердый хлорангидрид	0,08
ДМФА	<i>n</i> -Фенилендиамин	То же	0,07

из влажности ДМАА (при 100 %-ном гидролизе по воде и влажности 0,05 %), то окажется, что оно не превышает 1,1 %, чего явно недостаточно для снижения вязкости полимера в три раза. Исходя из данных о зависимости молекулярного веса поли-*m*-фениленизофтalamида от соотношения компонентов [6], для снижения вязкости его в три раза необходим недостаток хлорангидрида в 5 %.

В связи с этим можно полагать, что в данном случае, помимо гидролиза, должны иметь место и другие побочные реакции, из которых наиболее вероятна реакция хлорангидрида с ДМАА.

Известно [8, 9], что растворители амидного типа могут образовывать с галоидоангидридами кислоты продукты присоединения (аддукты), обладающие высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам (например, аминам). Исходя из этого, можно предположить, что при проведении реакции поликонденсации параллельно ей могут иметь место следующие побочные реакции:



которые и могут повести к дальнейшему снижению молекулярного веса полимера наряду с гидролизом.

Указанные реакции имеют место, по-видимому, и при использовании твердого хлорангидрида; однако в этом случае образование аддукта идет параллельно основной реакции (полиамидирования) и его количество определяется соотношением скоростей этих реакций. В случае же предварительного растворения хлорангидрида реакция образования аддукта предшествует основной реакции и, следовательно, с диамином реагирует уже гораздо большее количество аддукта, что и ведет к понижению молекулярного веса полимера в этом случае.

Доказательством наличия перечисленных выше химических реакций с растворителем могут служить результаты, полученные нами на модельной системе дихлорангидрид — анилин. Полученные результаты одновременно показывают причину различного поведения обоих растворителей в реакции поликонденсации хлорангидридов кислот с диаминами (условия ацилирования приведены в экспериментальной части):

Растворитель	ДМФА	ДМАА
Содержание моноанилида (%) по:		
выходу	78	0
COOH-группам	65	—
амидину	67	—
углероду	68,6	5,9
азоту	—	2,3

Ацилирование анилина хлорангидридом изофтальевой кислоты, проведенное в этих растворителях, показало, что в ДМФА побочные реакции (реакция хлорангидрида с ДМФА и последующее образование амидина иmonoхлорангидрида) превалируют над основной реакцией (анилина с хлорангидридом). В самом деле, если бы проходил обычный процесс ацилирования анилина, то основным продуктом реакции должен был быть дианилид изофтальевой кислоты с незначительными примесями моноанилида, образующегося за счет гидролиза хлорангидрида примесью воды к растворителю. Наличие же указанных выше побочных реакций должно вести к получению большего количества моноанилида и равного по отношению к нему количества амидина в виде хлоргидрата. Выше приведены полученные нами результаты анализа продуктов, получающихся при ацилировании анилина хлорангидридом изофтальевой кислоты в обоих растворителях, из которых хорошо видно, что в случае проведения

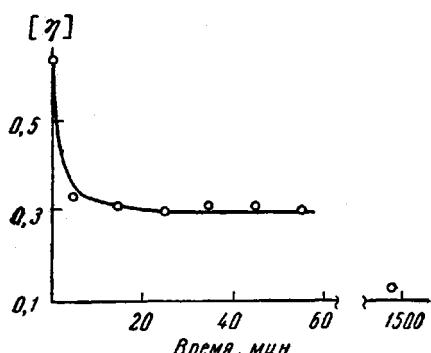


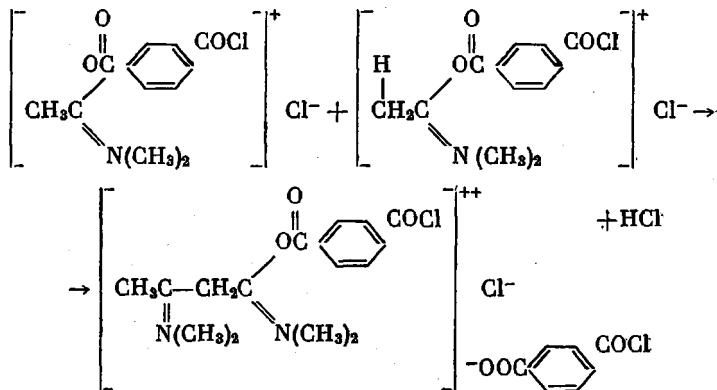
Рис. 1. Зависимость вязкости полимиенилизофтalamida от времени пребывания хлорангидрида в растворе в ДМАА.

реакции в ДМФА количество образовавшегося моноанилида очень велико. При проведении реакции в ДМАА в продуктах реакции не всеми способами был обнаружен моноанилид; это говорит о том, что количество его действительно незначительно и что побочные реакции в этом случае идут в меньшей степени, что и позволяет получать в нем высокомолекулярные полиамиды. При проведении же поликонденсации в ДМФА образованию высокомолекулярных продуктов препятствует побочная реакция диамина с продуктом взаимодействия хлорангидрида с растворителем, протекающая на большую глубину.

В связи с тем, что предварительное растворение хлорангидрида в ДМАА ведет к резкому понижению молекулярного веса образующегося полимера, интересно было выяснить влияние времени пребывания хлорангидрида в растворе на молекулярный вес полимера.

На рис. 1 приведены данные, из которых видно, что реакции, ведущие к понижению молекулярного веса полимера, проходят быстро (не более 5 мин.), что согласуется с качественными результатами, приведенными в литературе [9].

Из полученных данных также видно, что длительное пребывание хлорангидрида в растворе ведет к дальнейшему постепенному уменьшению молекулярного веса полимера, вызванному, по-видимому, другими причинами. Таким образом, при растворении хлорангидрида в ДМАА имеют место два типа реакций, влияющих на величину молекулярного веса образующегося полиамида — быстрые (взаимодействие хлорангидрида с растворителем) и медленные — это, по всей видимости, реакции самоконденсации аддукта:



которые также нежелательны. Указания на возможность аналогичных реакций в литературе имеются [10].

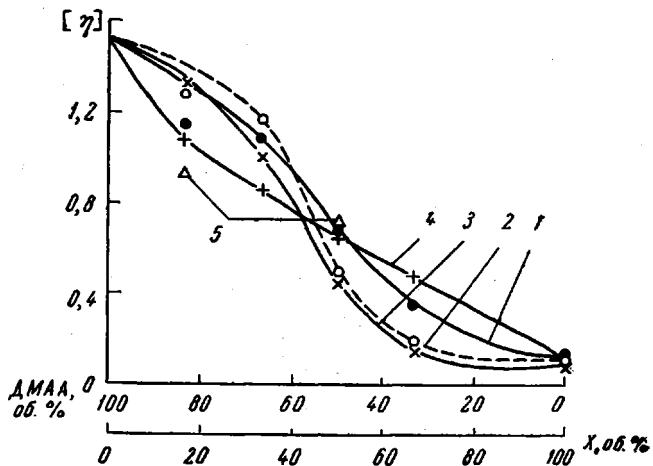


Рис. 2. Зависимость вязкости поли-*m*-фениленизофталамида от состава растворителя (ДМАА — X)

Здесь X: 1 — хлороформ; 2 — тетрагидрофуран; 3 — толуол;
4 — ацетонитрил; 5 — нитробензол

Поскольку ДМАА оказался неприемлемым растворителем для предварительного растворения хлорангидридов дикарбоновых кислот, нами были опробованы для этой цели другие, явно инертные по отношению к хлорангидридам растворители (табл. 2). (Инертность хлороформа и толуола подтверждается большим количеством работ по межфазной поликонденсации, инертность тетрагидрофурана — работами по поликонденсации в эмульсионных системах [11].)

Из таблицы видно, что понижение молекулярного веса полиамида имеет место и в этом случае, однако оно значительно меньше. Оказывается, что данное понижение молекулярного веса вызвано не предварительным растворением хлорангидрида, а связано с изменением состава смешанного растворителя, образующегося в результате смешения. На рис. 2 приведены результаты синтеза поли-*m*-фениленизофталамида в ряде смешанных растворителей (при введении твердого хлорангидрида), из которых при сопоставлении с результатами табл. 2 это хорошо видно. Уменьшение молекулярного веса полиамидов в случае использования смешанных растворителей, равно как и при введении хлорангидрида в инертном растворителе, по-видимому, обусловлено одними и теми же причинами, характер которых в настоящее время не совсем ясен.

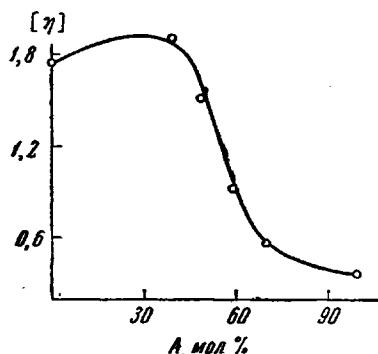


Рис. 3. Зависимость вязкости поли-*m*-фениленизофталамида от количества введенного хлоргидрата *m*-фенилендиамина (A) вместо *m*-фенилендиамина-основания

ристый водород будет в первую очередь связываться этими группами. Действительно, оказывается, что если в раствор ароматического диамина в ДМАА барботировать газообразный хлористый водород, то в зависимости от количества введенного хлористого водорода могут быть выделены шослевательноmonoхлоргидрат диамина, дихлоргидрат диамина и, наконец, хлоргидрат ДМАА. Исходя из этого, можно полагать, что концевые аминогруппы цепи во время реакции могут связывать выделяющийся хлористый водород, однако, по-видимому, удерживают его непрочно, в результате чего хлорангидридные группы даже при низких температурах довольно легко реагируют с хлоргидратами. Учитывая это, была рассмотрена возможность замены при синтезе полимера диаминов-оснований хлоргидратами диаминов как менее токсичными, более устойчивыми и в связи с этим более чистыми соединениями. Однако оказалось, что полная замена диаминов на их соли невозможна ввиду ограниченной растворимости последних. Растворимость солей, однако, может быть легко повышена путем использования в качестве растворителя растворов диамина в выбранном растворителе, т. е. частичной заменой диамина его солью или солью другого диамина. Таким образом удается заменить на соли диаминов до 50% диаминов-оснований без понижения молекулярного веса образующегося полимера (рис. 3). Было установлено, что повышение растворимости обусловлено обменом HCl между солью диамина и диамином, ведущим к образованию monoхлоргидрата диамина.

В связи с тем, что ДМАА является более слабым основанием, чем используемые нами диамины (а также анилин в модельных системах), необходимо было выяснить его роль как акцептора хлористого водорода. Поскольку реакция поликонденсации протекает сравнительно медленно [6] и в реакционной массе долгое время существуют свободные аминогруппы, можно ожидать, что выделяющийся хлористый водород будет в первую очередь связываться этими группами. Действительно, оказывается, что если в раствор ароматического диамина в ДМАА барботировать газообразный хлористый водород, то в зависимости от количества введенного хлористого водорода могут быть выделены шослевательноmonoхлоргидрат диамина, дихлоргидрат диамина и, наконец, хлоргидрат ДМАА. Исходя из этого, можно полагать, что концевые аминогруппы цепи во время реакции могут связывать выделяющийся хлористый водород, однако, по-видимому, удерживают его непрочно, в результате чего хлорангидридные группы даже при низких температурах довольно легко реагируют с хлоргидратами. Учитывая это, была рассмотрена возможность замены при синтезе полимера диаминов-оснований хлоргидратами диаминов как менее токсичными, более устойчивыми и в связи с этим более чистыми соединениями. Однако оказалось, что полная замена диаминов на их соли невозможна ввиду ограниченной растворимости последних. Растворимость солей, однако, может быть легко повышена путем использования в качестве растворителя растворов диамина в выбранном растворителе, т. е. частичной заменой диамина его солью или солью другого диамина. Таким образом удается заменить на соли диаминов до 50% диаминов-оснований без понижения молекулярного веса образующегося полимера (рис. 3). Было установлено, что повышение растворимости обусловлено обменом HCl между солью диамина и диамином, ведущим к образованию monoхлоргидрата диамина.

Таблица 2
Влияние предварительного растворения хлорангидрида на молекулярный вес (вязкость) поли-*m*-фениленизофталамида

Растворитель для хлорангидрида	Количество растворителя (об. %) по отношению к ДМАА	$[\eta]$
—	0	1,52
Хлороформ	36	0,90
Тетрагидрофuran	36	0,95
Толуол	36	0,91
ДМАА	40	0,49

Экспериментальная часть

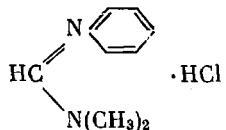
Получение и очистку мономеров и растворителей проводили, как описано в работе [6].

Получение и выделение полимеров в случае использования растворов хлорангидрида проводили в тех же условиях, что и при использовании твердого хлорангидрида [6], с той лишь разницей, что хлорангидрид предварительно растворяли в выбранном растворителе и вводили в раствор диамина с той же скоростью, что и твердый хлорангидрид.

Ацилирование анилина изофталевым хлорангидридом проводили в тех же условиях, что и получение полимера. Продукт реакции осаждали водой, высушивали, определяли его выход, элементарный состав и содержание карбоксильных групп (обратным титрованием). В фильтрате определяли содержание свободной и связанной соляной кислоты и по полученным данным рассчитывали количество амидина. Доказательством присутствия амидина служат результаты элементарного анализа продукта, полученного упариванием фильтрата. Так, при ацилировании в ДМФА анализ продукта дал следующие результаты:

Найдено, %: C 58,22; 58,26; H 7,42; 7,41; Cl 19,50; 19,45.

Это довольно хорошо совпадает с величинами, рассчитанными для хлоргидрата N,N-диметил-N'-фенилформамидина



C — 58,56%, H 7,05%, Cl 19,2%.

Выводы

1. Рассмотрен и на модельных системах подтвержден химизм ацилирования аминов хлорангидридами в растворах в диметилформамиде и диметилацетамиде.

2. Показано, что в диметилформамиде при выбранных условиях синтеза побочные реакции превалируют над основной реакцией, в результате чего диметилформамид оказывается непригодным для получения высокомолекулярных полiamидов.

3. Рассмотрены возможности использования инертных органических растворителей для растворения хлорангидрида, а также возможности использования смешанных растворителей при синтезе полiamидов.

4. Показана возможность частичной замены диаминов на хлоргидраты этих диаминов без понижения молекулярного веса получающегося полимера.

Научно-исследовательский институт
синтетических смол, Владимир

Поступила в редакцию
12 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Parker. Quart. Rev., **16**, 1962, 1963 (Успехи химии, **32**, 1270, 1963).
2. Chem. and Engng News, **41**, № 32, 54, 1963.
3. Chem. Prod. and Aeros. News, **26**, № 7, 19, 1963.
4. M. Halmos, T. Mohacs, Acta phys. et chem. Szeged., **6**, 99, 1960.
5. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1962, стр. 235.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 3.
7. Англ. пат. 871578, 1961; Chem. Abstrs, **55**, 24113, 1961.
8. H. Bredegeck, R. Gompper, K. Klemm, H. Pempfer, Chem. Ber., **92**, 837, 1959.
9. H. Hall, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2717, 1956.
10. H. Bredegeck, R. Gompper, K. Klemm, Chem. Ber., **92**, 1457, 1959.
11. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, **158**, 1139, 1964.

SOME SPECIFIC FEATURES IN THE SYNTHESIS OF AROMATIC POLYAMIDES IN AMIDIC SOLVENTS

V. M. Savinov, L. B. Sokolov

Summary

The chemistry of the acetylation of amines with acyl chlorides in amidic solvents (dimethylformamide, dimethylacetamide) has been investigated with the objective of elucidating the possibility of using these solvents for synthesizing of polyamides and also the possibility of utilizing mixed solvents in the synthesis.