

УДК 541.64+678.675

ВВЕДЕНИЕ КОНЦЕВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОГРУПП
В ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИД ПРИ ПОМОЩИ *m*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА
И ЕГО ХЛОРИДА *

M. Н. Богданов, A. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич

В предыдущих работах [1, 2] сообщалось о получении капроновых волокон, макромолекулы которых содержат концевые ароматические аминогруппы. В качестве добавок к ϵ -капролактаму были использованы различные соединения ароматического ряда, содержащие амино- и карбоксильные группы. Однако описанные регуляторы молекулярного веса поли- ϵ -капропамида являются или малодоступными в промышленном отношении

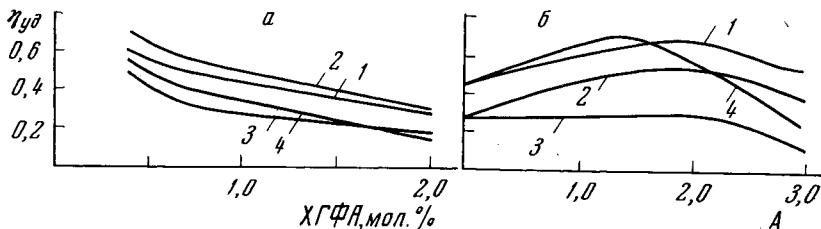


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле: *a* — от содержания ХГФА в исходной смеси с КЛ при молярном соотношении Na_2CO_3 : ХГФА, равном 1,0 (1); 2,0 (2); 3,0 (3) и 0 (4), *б* — от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: ХГФА (*A*) при содержании ХГФА в исходной смеси (мол. %) 0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3) и от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: ХГФА (*A*) при содержании ХГФА в смеси 0,5 мол. % (4)

(аминотерефталевая кислота, диаминодитолилметан), или вредными (бензидин), или нестойкими к окислению (*m*- и *n*-фенилендиамины) веществами.

В настоящей работе исследовалось введение в качестве добавки к ϵ -капролактаму (КЛ) более доступного и удобного в обращении хлоргидрата *m*-фенилендиамина. В качестве акцептора выделяющегося HCl применяли безводный или кристаллический углекислый натрий. Сульфаты фенилендиаминов не могут быть использованы, так как в их присутствии получаются окрашенные в темный цвет полимеры.

Были использованы следующие вещества: КЛ квалификации ч.д.а., т. пл. 68,5—69,0°; гексаметилендиаммонийадипинат (соль АГ) квалификации ч.д.а., т. пл. 192,5—193,0°; диметилтерефталат квалификации ч.д.а., т. пл. 141,0—142,0°. Хлоргидрат *m*-фенилендиамина квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из 70%-ного водного ацетона (ХГФА). Найдено, %: нейтрализационный эквивалент 89,9; 90,2; вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$: нейтрализационный эквивалент 90,5.

Полимеризацию КЛ проводили в ампулах в атмосфере очищенного азота в две стадии: вначале в запаянных ампулах при 260° в течение 4 час., затем в токе азота

* 2-е сообщение из серии «Синтез и химическая модификация полиамидов с реакционноспособными группами».

при 260° в течение 4 час. При использовании в качестве акцептора HCl безводной соды в качестве катализатора применяли 4 мол.% соли АГ. При использовании кристаллической соды было достаточно кристаллизационной воды. Полученные полимеры экстрагировали кипящей водой в течение 9 час., сушили при 105° в течение 20 час. и затем в вакууме над пятиокисью фосфора. Удельную вязкость определяли для 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле.

Диазотирование и сочетание переосажденных полимеров с β -нафтолом проводили по описанной методике [2]. Для растворов окрашенных полимеров в 98%-ной серной кислоте концентрацией 2 г/л на приборе ФЭК-М определяли величину светопоглощения в синем свете в кювете толщиной 5,065 мм через 48 час. после растворения, т. е. по истечении времени смещения максимума поглощения.

Из рис. 1, а видно, что ХГФА является сильным регулятором молекулярного веса поли- ϵ -капроамида (ПКА) вследствие двойной блокировки

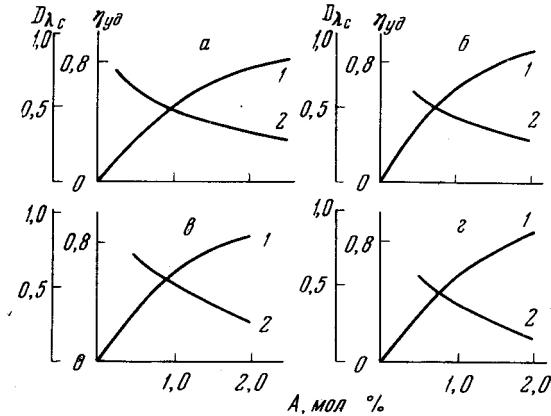


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость светопоглощения растворов окрашенных полимеров (1) и удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле (2) от содержания регулятора (A) в исходной смеси для полимеров, полученных в присутствии ФА (а), ХГФА и безводной соды при соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{ХГФА}$, равном 1,0 (б); 2,0 (в); 3,0 (г)

Рис. 3. Зависимость светопоглощения растворов окрашенных полимеров от удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле для полимеров, полученных в присутствии ФА (1), ХГФА и безводной соды при соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{ХГФА}$: 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4)

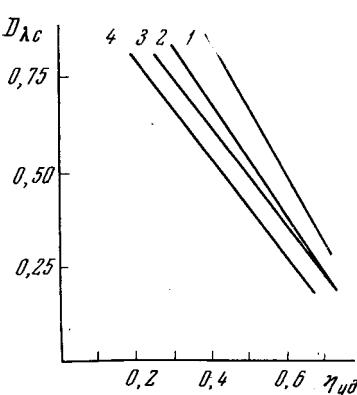


Рис. 3

растущей цепи за счет ацилирования и солеобразования. В присутствии соды достигаются более высокие значения молекулярных весов полимера при тех же содержаниях ХГФА в исходной смеси с КЛ, что связано с нейтрализацией HCl .

Максимальные значения вязкостей растворов полимеров, полученных по принятой методике, могут быть достигнуты при соотношении соды и m -фенилендиамина (ФА), превышающем стехиометрическое (рис. 1, б). Необходимость избытка соды для достижения более высоких молекулярных весов может быть объяснена тем, что вследствие гетерогенности для более полной нейтрализации HCl требуется некоторый избыток основания.

На рис. 2 показана зависимость удельной вязкости и светопоглощения * растворов окрашенных полимеров от содержания регулятора в исходной смеси. По этим данным были построены кривые, показывающие зависимость светопоглощения от удельной вязкости (рис. 3).

Наибольшая концентрация концевых ароматических аминогрупп при одинаковых значениях удельных вязкостей достигается в полимере, полученном в присутствии ХГФА и двойного избытка соды.

* Концентрация концевых ароматических аминогрупп пропорциональна светопоглощению [2].

Концентрация реакционноспособных концевых ароматических аминогрупп в полимере определяет возможность последующих модификаций и величину достигаемого эффекта. С целью повышения этой концентрации при сохранении высоких молекулярных весов было предпринято исследование полимеризации КЛ в присутствии ФА и диметилтерефталата. Последний, будучи бифункциональным соединением, служит регулятором молекулярного веса ПКА. Вне зависимости от того, вступает ли он в середину или на конец полимерной цепи, макромолекулы будут содержать карбоксильные группы на обоих концах. Так как ФА присоединяется к концевым карбоксильным группам за счет ацилирования, можно было ожидать увеличения концентрации концевых ароматических аминогрупп при проведении полимеризации КЛ в присутствии дополнительного регулятора.

На рис. 4 показана зависимость удельной вязкости и светопоглощения растворов окрашенных полимеров от количества диметилтерефталата и ФА в исходной смеси, взятых в эквивалентных количествах. Падение вязкости при увеличении количества регуляторов происходит в такой же степени, как в случае присутствия в реакционной

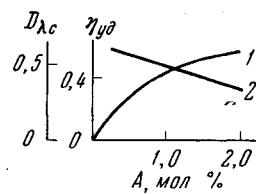


Рис. 4. Зависимость светопоглощения растворов окрашенных полимеров (1) и удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле (2) от содержания эквивалентных количеств диметилтерефталата и ФА (A) в исходной смеси с КЛ

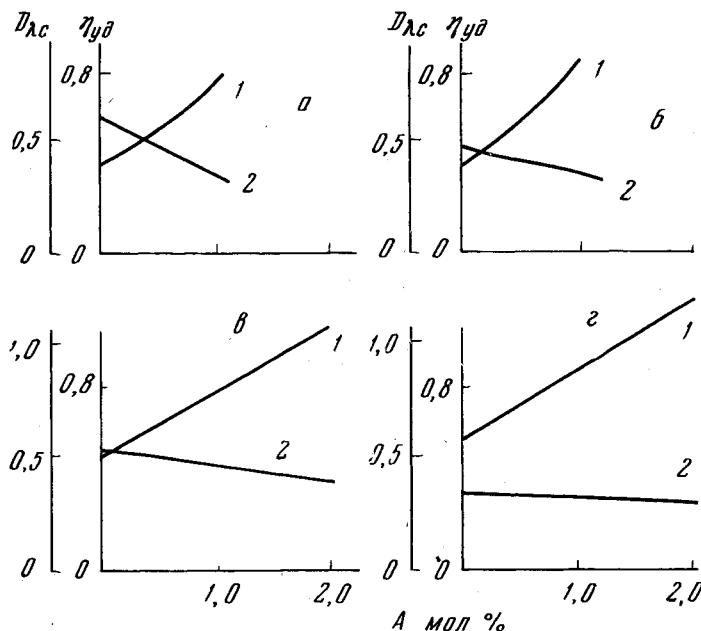


Рис. 5. Зависимость светопоглощения растворов окрашенных полимеров (1) и удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле (2) от избытка ФА (A) по отношению к диметилтерефталату для полимеров, полученных в присутствии эквивалентных количеств диметилтерефталата и ФА, равных (мол. %): 0,5 (a); 0,75 (б); 1,0 (в); 2,0 (г)

смеси одного регулятора. Из этого следует, что диметилтерефталат и ФА действуют независимо друг от друга. При введении избыточного количества ФА вязкость полимера падает, а светопоглощение увеличивается (рис. 5). На основании этих данных были построены зависимости светопоглощения от удельной вязкости (рис. 6). Для сравнения приводятся ана-

логичные кривые для полимеров, полученных в присутствии ФА и ХГФА и двойного избытка соды.

Из рис. 6 видно, что заметный эффект повышения концентрации концевых ароматических аминогрупп при сохранении тех же значений удельных вязкостей наблюдается лишь при низких молекулярных весах ($\eta_{уд} < 0,4$). Это становится понятным, если учесть, что наиболее полная замена карбоксильных групп ароматическими аминогруппами становится возможной только в области невысоких молекулярных весов [2].

Таким образом, наибольшая концентрация концевых ароматических аминогрупп в полимере, обладающем необходимым для переработки (например, в волокно) молекулярным весом, может быть достигнута полимеризацией КЛ в присутствии ХГФА и избытка соды.

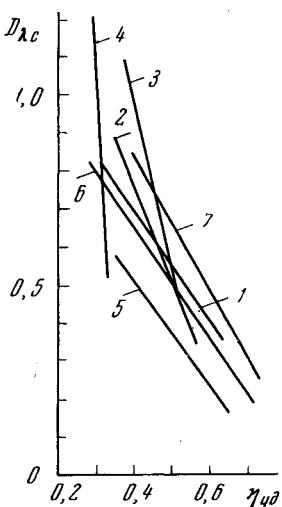


Рис. 6

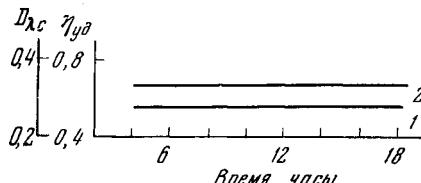


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость светопоглощения растворов окрашенных полимеров от удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле для полимеров, полученных в присутствии ФА и диметилтерефталата с избытком ФА при эквивалентном содержании, равном (мол. %): 0,5 (1); 0,75 (2); 1,0 (3); 2,0 (4), при отсутствии избытка ФА (5), в присутствии только ФА (6), в присутствии ХГФА и Na_2CO_3 при соотношении соды и ХГФА, равном 2,0 (7)

Рис. 7. Зависимость светопоглощения растворов окрашенных полимеров (1) и удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле (2) от времени выдерживания расплава полимера при 260°

Для переработки таких полимеров формованием из расплава важно, чтобы концентрация концевых ароматических аминогрупп и молекулярный вес полимера были стабильны при повторном плавлении полимера и выдерживании расплава в течение определенного времени. Из рис. 7 видно, что такая стабильность имеет место.

Выводы

1. Изучен процесс гидролитической полимеризации ϵ -капролактама в присутствии хлоргидрата *m*-фенилендиамина и безводной или кристаллической соды.

2. Найдены оптимальные соотношения этих реагентов, позволяющие вводить в поли- ϵ -капронамид наибольшее число концевых ароматических аминогрупп при сохранении высокого молекулярного веса.

3. Изучен процесс полимеризации ϵ -капролактама в присутствии диметилтерефталата и *m*-фенилендиамина.

4. Показано, что введение диметилтерефталата позволяет значительно увеличить концентрацию концевых ароматических аминогрупп в области невысоких молекулярных весов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Авт. свид. 164244, Бюлл. изобретений, 1964, № 45.
 2. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 903, 1966.
-

INTRODUCTION OF TERMINAL AROMATIC AMINOGROUPS IN POLY- ϵ -CAPROAMIDE WITH THE ACID OF *m*-PHENYLENEDIAMINE AND ITS CHLOROHYDRATE

M. N. Bogdanov, A. U. Leshchiner, L. A. Plyashkevich

Summary

At hydrolytic ϵ -caprolactame polymerization in presence of chlorohydrate of *m*-phenylenediamine and unhydrous or crystalline soda it were prepared polyamides with terminal aromatic aminogroups and some features of the reaction were studied. Addition of dimethylterephthalate in presence of *m*-phenylenediamine enabled to increase the concentration of terminal aminogroups.