

УДК 541.64+678.01:54+678.675

СИНТЕЗ ПОЛИОКСАМИДОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ
НА ГРАНИЦЕ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ*О. Я. Федотова, С. А. Закоцких*

Полиоксамииды представляют интерес как термостойкие полимеры, плавящиеся выше 400° и пригодные для получения прозрачных и гибких пленок [1]. До недавнего времени полиоксамииды можно было получить лишь взаимодействием диэфиров щавелевой кислоты с диаминами [2]. Применение щавелевой кислоты и оксалилхлорида для синтеза высокомолекулярных полиоксамиидов соответственно поликонденсацией в расплаве и обычным методом «межфазной поликонденсации» невозможно ввиду термической и гидролитической неустойчивости этих веществ.

С появлением двух новых способов синтеза полиоксамиидов стало возможным получение высокомолекулярных полиоксамиидов из оксалилхлорида.

Один из способов, носящий название «газофазной поликонденсации», описан в ряде сообщений [3] и заключается в том, что смесь паров оксалилхлорида с инертным газом барботируют в суспензию или водный раствор диамина.

Второй способ, предложенный нами [4], может быть использован для реакций хлорангидридов, обладающих различной способностью к гидролизу, и позволяет применять их без перевода в парообразное состояние. Способ заключается в том, что реакция диаминов с дихлорангидридами вначале проводится в среде органического растворителя. Смесь олигомеров, образующаяся при этом, подвергается гидролизу и поликонденсации.

Таблица 1

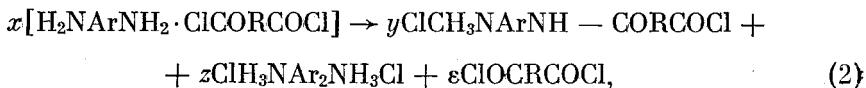
Характеристика продуктов реакции 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана
с оксалилхлоридом

Стадия	Характеристика исследуемых соединений	Выход от загрузки, %	Элементарный состав, %		Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в 98%-ной H_2SO_4	T _{пл.} , °C
			N	Cl		
Найдено						
Первая	Белый осадок с резким запахом (после отмычки на фильтре)	95	8,89	5,52	0,07	230
	Фильтрат, после удаления растворителя — смола	5	7,16	11,88	0,004	30
Вторая	Белый порошок	61	10,03	0,96	0,37	257—262
Вычислено						
	Смесь исходных веществ	—	7,94	20,05	—	—
	Димер	—	8,83	11,18	—	—
	Тетрамер	—	9,39	5,95	—	—

на границе двух несмешивающихся жидкостей (олигомерная поликонденсация).

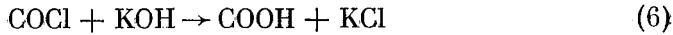
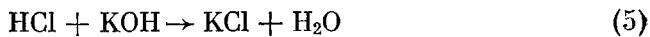
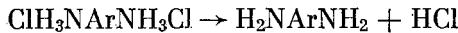
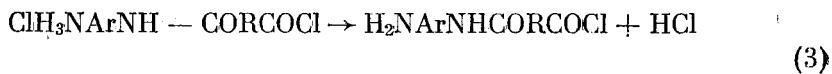
В настоящей работе описана олигомерная поликонденсация на примере реакции 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с оксалилхлоридом. Из табл. 1 видно, что на первой стадии реакции получаются олигомеры с малой вязкостью и низкой температурой плавления, по содержанию хлора приближающиеся к димерам. На второй стадии олигомеры превращаются в высокомолекулярные полиамиды.

Механизм реакций, происходящих на обеих стадиях, можно представить следующим образом: вначале происходит образование комплекса амина и хлорангидрида, который неустойчив и разрушается с образованием хлористого водорода. При этом возникает амидная связь. Акцепторами хлористого водорода являются аминогруппы. Возможно частичное улетучивание хлористого водорода, что подтверждается некоторым отклонением результатов анализа на содержание хлора по сравнению с вычисленным. В результате блокирования аминогрупп хлористым водородом поликонденсация затормаживается и дальнейшее ее протекание возможно лишь при добавке щелочи. Надо полагать, что на первой стадии синтеза образуется смесь олигомеров в виде их хлоргидратов (см. реакции (1) и (2)).



где $x = y + z + \varepsilon$.

На второй стадии, по-видимому, имеют место следующие реакции: гидролиз хлоргидратов (3), взаимная ориентация олигомеров с последующей конденсацией (возможно, комплексообразование) (4), связывание хлористого водорода (5) и побочная реакция — гидролиз хлорангидридных групп (6) (см. ниже).



Несмотря на сходство второй стадии олигомерной поликонденсации с поликонденсацией на границе двух несмешивающихся жидкостей, имеется ряд различий, обусловленных прежде всего природой исходных веществ, направлением и скоростью диффузии реагентов, а также концентрацией хлористого водорода в момент полиамидирования на границе фаз [5].

С целью выяснения условий, благоприятных для синтеза высокомолекулярных полиоксамидов, мы исследовали ряд основных закономерностей этой реакции.

При изучении влияния концентрации реагентов и природы растворителей на выход и удельную вязкость растворов полиоксамидов было показано (см. рис. 1, а и б), что оптимальные выходы и удельные вязкости получаются при использовании в качестве растворителей метиленхлорида и бензола при высоких концентрациях исходных веществ (0,2—0,3 моль/л).

По-видимому, это объясняется понижением степени гидролиза хлорангидридных групп вследствие уменьшения объема водной фазы и избытка хлористого водорода на границе фаз в начале второй стадии синтеза. Применение диэтилового эфира дает худшие результаты, очевидно, в связи с его способностью растворять воду.

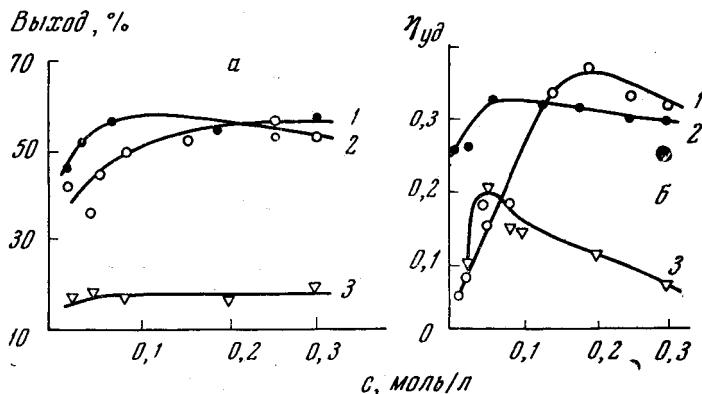


Рис. 1. Зависимость выхода (a) и удельной вязкости (η_{yd}) (б) растворов полиоксамидов от концентрации (c) исходных веществ и природы растворителя:

1 — метиленхлорид, 2 — бензол, 3 — эфир

Довольно интересно проявляется зависимость удельной вязкости полиоксамидов от температуры реакции. Данные рис. 2 и 3 свидетельствуют о целесообразности проведения синтеза на первой стадии при 50–100°, а на второй при 5–20°.

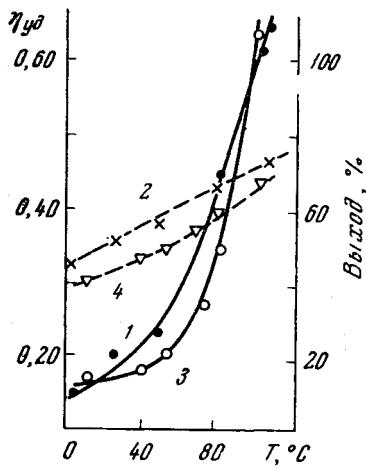


Рис. 2

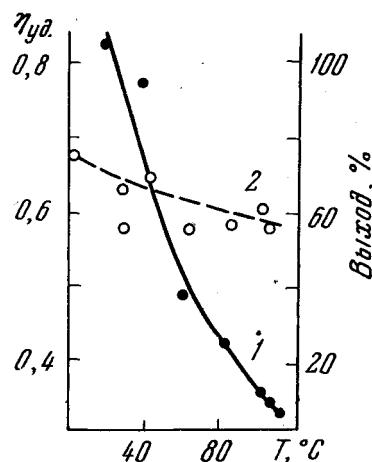


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода и η_{yd} растворов полиоксамидов от температуры реакции на первой стадии:

1 — η_{yd} при 150 об/мин мешалки; 2 — выход при 150 об/мин; 3 — η_{yd} при 3500 об/мин и 4 — выход при 3500 об/мин

Рис. 3. Зависимость выхода η_{yd} растворов полиоксамида от температуры реакции олигомеров на второй стадии (3500 об/мин):

1 — η_{yd} , 2 — выход

При гидролизе хлоргидратов олигомеров и их последующей поликонденсации на удельную вязкость растворов полиоксамидов оказывает большое влияние pH водной фазы. Установлено, что наиболее благоприятной для получения высокомолекулярных полиоксамидов является слабоще-

лочная среда, создаваемая расчетным количеством щелочи для связывания хлористого водорода (рис. 4). Природа щелочного агента не имеет значения; оказалось, что с одинаковым успехом можно использовать: KOH; NaOH; Ba(OH)₂; K₂CO₃; Na₂CO₃; KHSO₃. При изучении влияния соотношения объемов водной и органической фаз, определяющего распределение реагирующих веществ по фазам, оказалось, что при соотношении фаз, близком к единице, создаются наиболее благоприятные условия для контакта, диффузии реагирующих веществ и роста макромолекул, по-видимому, в связи с наибольшей поверхностью раздела фаз (рис. 5).

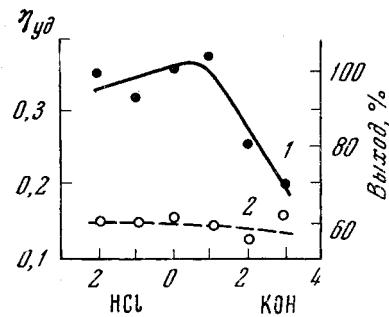


Рис. 4

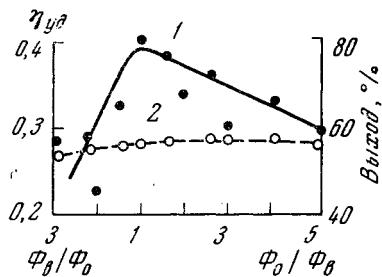


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость выхода η_{ud} от кислых и щелочных добавок (в эквивалентах на оксалилхлорид): 1 — η_{ud} , 2 — выход

Рис. 5. Зависимость выхода и η_{ud} от соотношения объемов органической (Φ_o) и водной (Φ_v) фаз при поликонденсации олигомеров: 1 — η_{ud} , 2 — выход

деление реагирующих веществ по фазам, оказалось, что при соотношении фаз, близком к единице, создаются наиболее благоприятные условия для контакта, диффузии реагирующих веществ и роста макромолекул, по-видимому, в связи с наибольшей поверхностью раздела фаз (рис. 5).

При изучении влияния соотношения исходных веществ на выход и удельную вязкость растворов полiamидов оказалось, что полезно вводить небольшой избыток оксалилхлорида для компенсации легко гидролизуемых хлорангидридных групп (рис. 6).

Скорость реакции олигомерной поликонденсации очень высока, поэтому продолжительность проведения первой и второй стадий практически не влияет на величину удельной вязкости полиоксамидов.

В табл. 2 приведены свойства синтезированных нами полиоксамидов.

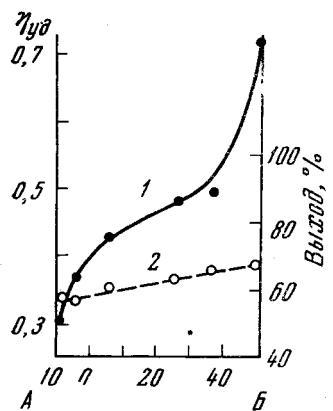


Рис. 6. Зависимость выхода и η_{ud} растворов от соотношения реагирующих веществ: 1 — η_{ud} , 2 — выход
A — избыток диамина, мол. %, B — избыток оксалилхлорида, мол. %

Экспериментальная часть

Исходные вещества, синтезированные по известным методикам, имели следующие константы (найденные/литературные): 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан — т. пл. 155°/155°, оксалилхлорид — т. пл. 65°/64°, число омыления — 1221/1222,5.

На первой стадии исходные реагенты — диамин и дихлорангидрид (0,5 г), взвешенные в мерных колбочках, порозы растворяли в безводном органическом растворителе, после чего растворы соединяли в реакционном сосуде (диаметр 70 мм, высота 150 мм) при интенсивном перемешивании. Затем на второй стадии к раствору при перемешивании добавляли водный раствор щелочи. Продукт реакции обрабатывали паром для отгонки растворителя. Осадок полимера отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре № 1 и многократно отмывали от примесей горячей водой и ацетоном, высушивали до постоянного веса и исследовали. Удельную вязкость определяли в растворах в 98%-ной H₂SO₄ при 20° в вискозиметре Оствальда — Пинкевича (концентрация 0,5 г/100 г).

Таблица 2

Свойства полиоксалиламидов

Элементарное звено	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в 98%-ной серной кислоте	Т. пл., °C	Т. разложения, °C
<chem>...-HN-C(=O)c1ccc(C)cc1-CH2-C(=O)c2ccc(C)cc2-NH-C(=O)-CO-</chem>	0,20	254—258	328
	1,17	264—278	285

Выводы

1. Разработан способ получения полиамидов из легко гидролизующегося оксалилхлорида и диаминов через стадию образования хлоргидратов олигомеров.
2. Получены полиоксамиды из оксалилхлорида и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с удельной вязкостью до 1,17.
3. Предложены схемы процессов, протекающих на каждой стадии олигомерной поликонденсации.
4. Исследовано влияние различных факторов на удельную вязкость и выход полиоксамидов. Оптимальными условиями синтеза являются: концентрация реагентов 0,05—0,10 моль/л; растворитель — метиленхлорид; температура на первой стадии 50—100° и на второй 0—20°, слабощелочная среда (1 эквивалент KOH) и соотношение фаз 1 : 1.

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

Поступила в редакцию
9 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Week, 95, № 14, 1—72, 74, 76, 1964.
2. J. A. Somers, Man-Made Text., 381, 60, 1956. 496, 211, 1953; 466, 210, 1953.
3. Л. Б. Соколов, Л. В. Тураецкий, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 1744, 1960; 3, 1369, 1961; 4, 1817, 1962.
4. О. Я. Федотова, С. А. Закошников, Авт. свид., 154810, 1962.
5. С. А. Закошников, Диссертация, 1963.

SYNTHESIS OF POLYOXAMIDES BY INTERPHASE POLYCONDENSATION OF OLIGOMERS

O. Ya. Fedotova, S. A. Zakoshchikov

Summary

On the example of the reaction of oxalyl chloride with 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethane it was proposed novel way of polyoxaamides preparation. The reaction is carried out into two stages: the first consists of reaction of the above mentioned substances in unhydrous organic solvent that results in oligomers (mainly dimers) formation; the second consists of hydrolysis and interphase polycondensation. The characteristics of oligomers and high molecular polyoxaamides are given. The main features of oligomers interphase polycondensation are studied.