

О ВЛИЯНИИ ВОДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ДИАНГИДРИДОВ С ДИАМИНАМИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

С. А. Закошников, Г. М. Зубареви, Г. М. Золотарева

Синтез высокомолекулярных полиамидокислот (ПАК), как уже отмечалось ранее, зависит от множества физико-химических факторов: температуры, концентрации, соотношения мономеров и др. [1–3]. Особое место среди них занимает влияние воды как на синтез ПАК, так и на их стабильность. Последнюю приходится учитывать при хранении и дегидратации ПАК в полииамиды. До недавнего времени действию воды в ходе синтеза ПАК приписывалась лишь ее отрицательная сторона, обусловливающая понижение молекулярного веса ПАК вследствие нарушения эквимолекулярного соотношения мономеров из-за гидролиза диангидрида, а также гидролиза самой ПАК [4]. Однако нами было показано, что действие воды этим не ограничивается. Небольшие количества воды в полимеризующейся смеси способствуют достижению высоких значений удельной вязкости [5].

В этой работе проверялось влияние воды на сополимеризацию различных диангидридов с диаминами при эквимолекулярном их соотношении. Как видно из рис. 1, во всех изучавшихся реакциях отмечается наличие максимумов в значениях удельной вязкости, соответствующих добавкам воды от 0,7 до 1,5 вес. %. Достижение оптимумов, по-видимому, имеет коллоидную или катализическую природу. Подтверждением последней может служить явление кислотного катализа, если допустить образование свободных радикалов и карбоксильных групп при добавлении диангидрида к влажному диметилформамиду (ДМФА), в котором проводился синтез [6].

Для оценки величины гидролиза ангидридных групп и нарушения эквимолекулярности исходных веществ исследовалось влияние добавок воды при различном их соотношении. Зависимости, представленные на рис. 2, а и б, подтверждают факт достижения высоких значений удельных вязкостей при определенных добавках воды. Наряду с этим наблюдаются два четко выраженных отрицательных эффекта — смещение оптимумов в сторону избытков ангидридов и понижение уровня оптимумов при создании условий, благоприятных для реакции гидролиза как ангидридных групп, так и цепей ПАК. Имеется в виду увеличение добавки воды в реакционную смесь и повышение температуры.

Гидролиз ангидридных групп занимает незначительное место в общем процессе синтеза ПАК. Простой расчет показывает, что вводимая вода

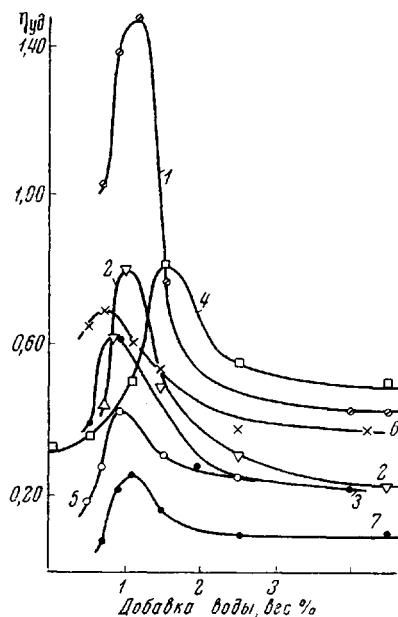


Рис. 1. Влияние воды на $\eta_{d,0}$ ПАК из эквимолекулярных количеств пиромеллитового диангидрида и диаминов:

1 — *n*-фенилендиамина; 2 — *m*-фенилендиамина, 3 — 4,4'-диаминодифенилметана, 4 — 4,4'-диаминодифенилового эфира, 5, 6 — диангидрида дифенилсульфон-3,4,3',4' - тетракарбоновой кислоты и диаминов: 4,4'-диаминодифенилметана (5) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (6), 7 — диангидрида бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилметана

могла гидролизовать больше 100% диангидрида (см. таблицу), чего не наблюдалось в опытах. Это еще раз свидетельствует о сложности синтеза ПАК, что нами уже было замечено ранее.

Роль гидролиза ПАК в синтезе также невелика. Дать пока количественную оценку соотношению реакций гидролиза ангидридных групп и ПАК затруднительно. Более резкое уменьшение удельной вязкости при из-

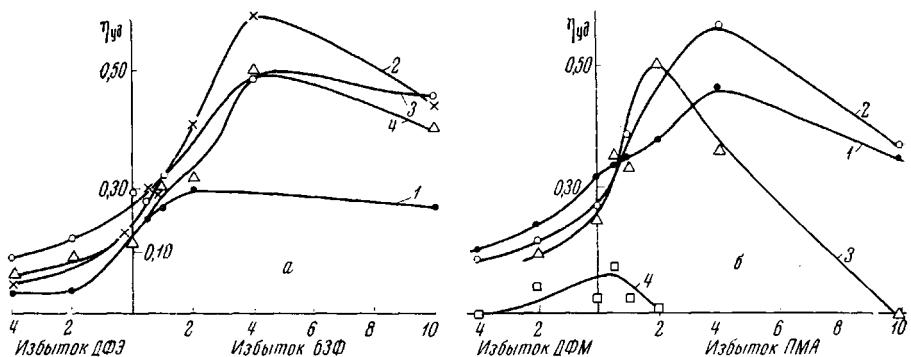


Рис. 2. Влияние воды на η_{sp} ПАК:

а — из диангидрида бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты (БЗФ) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФЭ) при различном их соотношении и влажности ДМФА: 1 — 0,35%, 2 — 1,75%, 3 — 1,05% и 4 — 1,75%. Температура реакции 20°; б — из пиромеллитового диангидрида (ПМА) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДФМ) при различном их соотношении; температуре и влажности ДМФА: 1 — 0,55%, 2 — 1,05%, 3 — 1,75% и 4 — 1,05% при 20° (1—3) и 40° (4)

бытике диамина по сравнению с изменением удельной вязкости при избытке ангидрида хорошо согласуется с ранее установленными данными о влиянии избытка диангидридов на удельную вязкость [4].

Из литературы известно лишь о гидролитической стабильности полипиромеллитамидокислот [2, 4]. В этой работе сделана попытка дать сравнительную оценку гидролитической устойчивости ПАК различного строения из диангидридов пиромеллитовой, 3,4,3',4'-бензофенонтетракарбоновой и 3,4,3',4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислот и диаминов — 4,4'-ди-

Изучение гидролиза ангидридных групп в ходе синтеза ПАК

диангидрид, г	диамин, г	Состав реакционной смеси		Вязкость 0,5%-ного раствора ПАК в ДМФА	Количество гидролизованного диангидрида, г	
		%	г		расчитано	найдено *
бензофенонтетракарбоновой кислоты 1,8864 2,1750	4,4'-диаминодифениловый эфир 1,1276 1,5001	0,55 1,75	0,148 0,262	0,55 0,50	2,65 4,69	0,076 0,086
	4,4'-диаминодифенилметан 1,5142 1,4342					
пиромеллитовой кислоты 1,7325 1,6410	4,4'-диаминодифенилметан 1,5142 1,4342	0,55 1,05	0,076 0,136	0,47 0,57	9,23 16,50	0,069 0,065

* Количество гидролизованного диангидрида, соответствующее сдвигу оптима в кривых рис. 2, а и б.

аминодифенилметана, 4,4'-диаминодифенилового эфира и *m*-фенилендиамина. Изучалось изменение удельной вязкости ПАК во времени при 20, 40 и 60° в растворах 0,5% ПАК в ДМФА с содержанием 2,5% воды. При

приготовлении рабочих растворов отмечалось увеличение удельной вязкости, что можно проследить также и в процессе изучения гидролиза, как видно из рис. 3, а, кривые 1, 4, 7 и 8 и рис. 3, б, кривые 1 и 2. Предположительно это явление можно объяснить либо сольватацией ПАК, либо дополнительной полимеризацией за счет облегчения раскрытия ангидридных концевых групп.

Склонность ПАК к гидролизу возрастает с увеличением молекулярного веса. Это удалось проследить по скорости изменения удельной вязкости ПАК, отличающихся по строению и величине исходной удельной вязкости (рис. 3, а и б).

Скорость уменьшения удельной вязкости высокомолекулярных ПАК зависит от содержания амидных групп в полимере или, что то же, от дли-

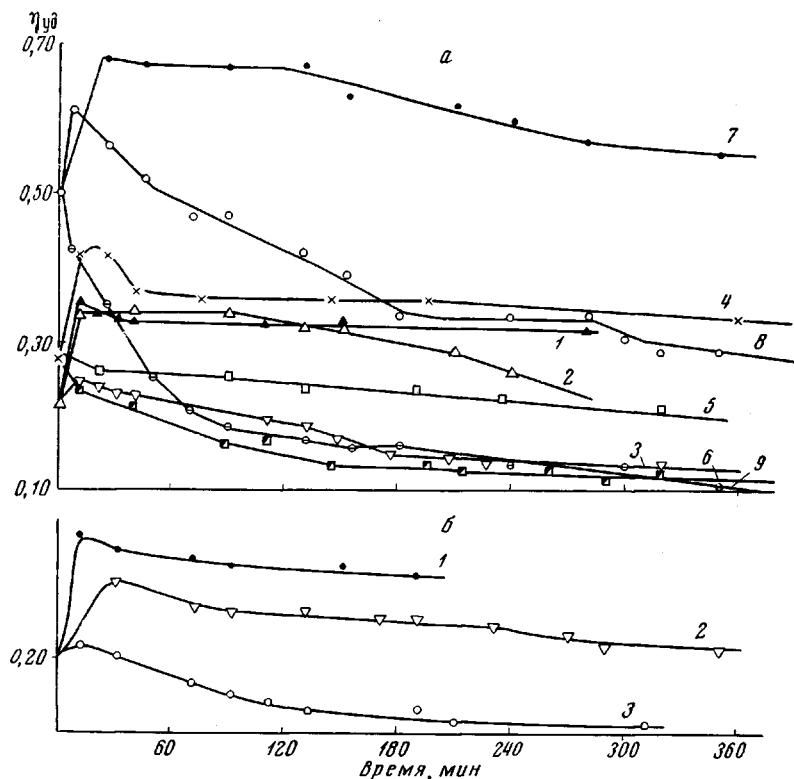


Рис. 3. Влияние продолжительности и температуры гидролиза на η_{sp} ПАК:

а — из 4,4'-диаминодифенилметана и диангидридов: пиromеллитового при 20° (1), 40° (2) и 60° (3); бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты при 20° (4), 40° (5) и 60° (6); дифенилсульфон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты при 20° (7), 40° (8) и 60° (9); б — из *m*-фенилендиамина и диангидрида дифенилсульфон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты при 20° (1), 40° (2) и 60° (3)

ны радикала, связывающего амидные группы. Чем ниже концентрация амидных групп в ПАК при одном и том же молекулярном весе, тем резче понижается удельная вязкость ПАК при каждом акте гидролиза (см. рис. 3, а).

Сравнивая кинетические зависимости (рис. 3, а), интересно отметить, что степень завершенности реакции гидролиза ПАК определяется достижением величины удельной вязкости около 0,15 и мало зависит от строения ПАК. Действительно, несмотря на жесткие условия гидролиза при 60°, кривые 3, 6 и 9 сходятся в довольно узкий пучок уже через 60 мин. реакции. Эффект уменьшения степени гидролиза с падением молекуляр-

ного веса ПАК, возможно, связан с образованием молекулярных комплексов карбоксильных групп с амидными из-за увеличения гибкости цепи с уменьшением их длины. Это согласуется с аналогичными представлениями о других реакциях [7].

Экспериментальная часть

Исходные вещества имели следующие температуры плавления: пиromеллитовый диангидрид 286°, диангидрид дифенилсульфон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты 284°; диангидрид бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты 226°; 4,4'-диаминодифенилметан 87—91°, 4,4'-диаминодифениловый эфир 186—189°, *m*-фенилендиамин 65°, *n*-фенилендиамин 140—146°. Диамины применяли с влажностью 0,1—0,4%. Диметилформамид применяли с влажностью 0,35%. Удельную вязкость определяли в капиллярном вискозиметре с диаметром капилляра 0,54 мм. В этих же вискозиметрах проводили кинетическое изучение реакции гидролиза полiamидокислот.

Авторы выражают благодарность Г. А. Руженцевой и Л. Н. Белоусовой за участие в проведении эксперимента.

Выводы

1. Установлено, что вода в процессе сополимеризации диангидридов с диаминами в небольших количествах способствует увеличению удельной вязкости полiamидокислот.
2. Вода в процессе синтеза полiamидокислот вызывает лишь частичный гидролиз ангидридных групп и цепей полiamидокислот.
3. Показано, что гидролитическая стабильность высокомолекулярных полiamидокислот зависит от их удельной вязкости и концентрации амидных групп в цепи.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
5 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Закошников, К. Н. Власова, Г. М. Зубарева, Н. М. Краснова, Г. А. Руженцева, Пласт. массы, 1966, № 1, 14.
2. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, 1966, № 4, 9.
3. С. А. Закошников, Г. А. Руженцева, Высокомолек. соед., 8, 1231, 1966.
4. L. W. Frost, I. Kesse, J. Polymer Sci., 8, 1039, 1961.
5. С. А. Закошников, В. С. Рожков, Г. А. Руженцева, Г. М. Зубарева, Авт. свид. СССР 173930; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 80.
6. Л. М. Литвиненко, Диссертация, 1961, стр. 253.
7. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.

УДК 678.01:54+678.744

СИНТЕЗ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ ПОЛИ- β -ОКСИВИНИЛ-Н-АЛКИЛКАРБАМАТОВ*

B. B. Лущик, B. D. Немировский, C. C. Скорогодов

Ранее нами было показано, что гидроксильные группы поли- β -оксивинил-Н-алкилкарбаматов (ПОК) вступают в реакцию с хлорангидридами и ангидридами алифатических кислот с образованием ацильных производных [1].

* 5-е сообщение из серии «1,2-замещенные карбоцепные полимеры».