

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 10

УДК 541.64:678.675

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ДОДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИНА

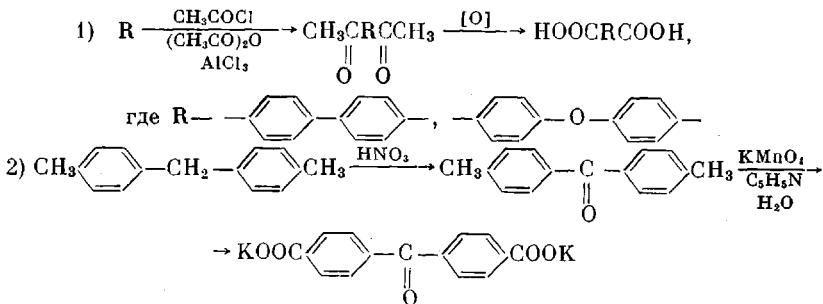
*Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, В. В. Трезов,
В. Н. Кузьмичева*

В связи с производством хлорэнантовой кислоты на основе продуктов теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом и возможностью синтеза додекаметилендиамина из хлорэнантовой кислоты изучение синтеза и свойств полиамидов на основе додекаметилендиамина представляет значительный интерес. Из полиамидов на основе додекаметилендиамина описаны лишь полидодекаметиленадипамид [1–3], полидодекаметиленсебацинамид [1, 3], полидодекаметилентерефталамид [2, 4], полидодекаметиленгексагидротерефталамид [5], а также смешанный полиамид додекаметилендиамин — терефталевая кислота — гексагидротерефталевая кислота [6], полученные равновесной поликонденсацией. О получении полиамидов на поверхности раздела фаз из додекаметилендиамина и хлорангидридов алифатических кислот имеются лишь некоторые патентные данные [7].

Влияние таких ароматических кислот, как бензофенондикарбоновая, дифенилоксиддикарбоновая, дифенилдикарбоновая, пиридиндикарбоновая на свойства полиамидов в основном исследовалось на полиамидах на основе гексаметилендиамина. Между тем, условия образования и свойства полиамидов из диаминов, имеющих более длинную цепочку между аминогруппами, мало изучено.

Экспериментальная часть

Додекаметилендиамин в виде хлористоводородной соли был получен по разработанной нами методике из дихлордодециана конденсацией с фталимидом калия в диметилформамиде с последующим разложением промежуточного продукта дифталимиддодециана гидразингидратом. Кислоты получали по следующим схемам:



При обработке кислот тионилхлоридом в присутствии диметилформамида в качестве катализатора были получены хлорангидриды кислот, которые затем перегоняли в вакууме и перекристаллизовывали. Свойства синтезированных хлорангидридов дикарбоновых кислот представлены в табл. 1. В табл. 2 представлены свойства промежуточных продуктов при синтезе кислот.

Таблица 1

Свойства дихлорангидридов дикарбоновых кислот

Дихлорангидрид кислоты	Мол. вес	Т. пл., °C		Число омыления, мг KOH/g		Содержание хлора, %		Перекристал- лизован из
		найдено	литера- турные данные	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
Терефталевой	203,03	80	81—82 [11]	1010	1105,0	35,6	34,9	Гексана
Изофталевой	203,03	40—42	42—43 [11]	1010	1100,0	34,6	34,9	То же
Пиридиндикарбо- новой	204,0	60	61 [12]	1130	1100,0	—	—	» »
Дифеноловой	279,13	95	94—97 [13]	836	804,07	24,7	25,4	» »
Дифенилдикарбо- новой	279,13	185	184 [14]	829	804,07	25,6	25,4	Гептана, хлоро- форма
Бензофенондикар- боновой	307,14	132	133—137 [15]	715	730,74	22,8	23,1	Гептана
Дифенилоксисидди- карбоновой	295,13	88—89	90 [16]	760	760,5	23,6	24,0	То же

Таблица 2

Свойства промежуточных продуктов при синтезе кислот

Соединение	Т. пл., °C		Перекристалли- зован из
	найдено	литературные данные	
4,4'-Диацетилдифенил	193	190—193 [17]	Спирта, диоксана
4,4'-Диацетилдифенилоксид	101	101 [18]	Метанола *
4,4'-Дитолилкетон	97	95 [15]	Этанола *

* Перед кристаллизацией перегнан в вакууме.

Поликонденсацию проводили в приборе для межфазной поликонденсации при 20° со скоростью вращения мешалки 4000 об./мин. Известно, что поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей протекает с высокой скоростью и часто завершается за 2—5 мин. Учитывая невысокую реакционную способность хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, после предварительных опытов была выбрана продолжительность проведения реакции, равная 30 мин. От полученного полимера отгоняли с водяным паром растворитель, полимер высушивали и очищали. В зависимости от свойств исходных кислот очистку полимера проводили различными методами: экстракцией, переосаждением, промывкой разбавленными растворами щелочей и кислот. После очистки полимеры высушивали в вакууме до постоянного веса. В каждом опыте определяли выход полимера и удельную вязкость его раствора (5 г/л) в концентрированной серной кислоте.

Обсуждение результатов

В результате проведения поликонденсации в различных растворителях при различных значениях концентраций исходных веществ было найдено (рис. 1—5), что максимальная вязкость и, во многих случаях, максимальный выход полимера приходятся на область низких концентраций (0,01—0,1 моль/л). Это объясняется тем, что при синтезе полиамидов, нерастворимых в обычных органических растворителях, выпадение полимеров из раствора происходит еще на стадии олигомеров. При этом частицы полимера захватывают какое-то количество жидкой фазы как водной, так и органической, с растворенными в ней исходными реагентами. При низ-

ких концентрациях исходных реагентов интенсивное перемешивание обеспечивает поступление реагентов к выпавшему полимеру, поэтому рост макромолекул продолжается. При высоких концентрациях исходных реагентов относительный объем захваченной частицами полимера жидкой

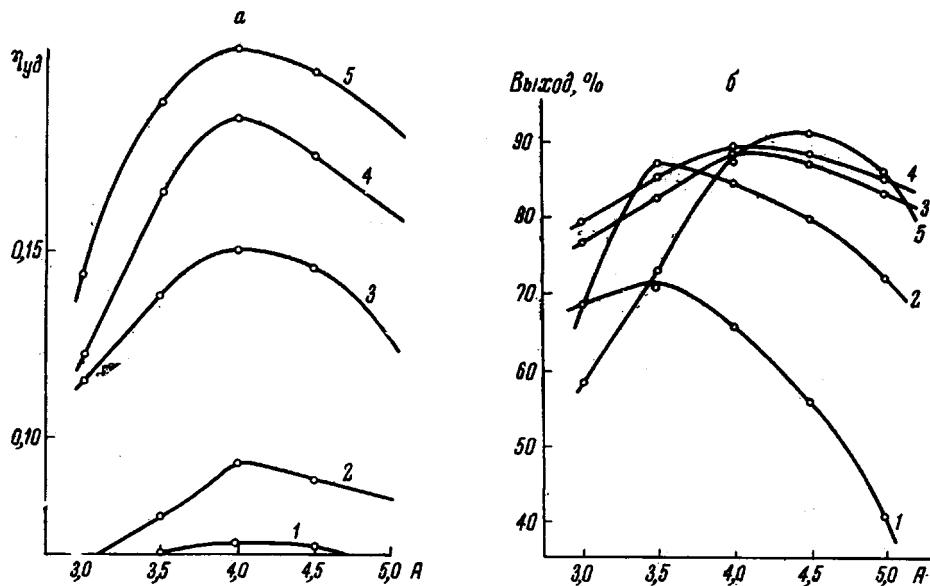


Рис. 1. Влияние количества щелочи на удельную вязкость (а) и выход (б) полиамида из равномолярной смеси додекаметилдиамина и хлорангидрида терефталевой кислоты. Органическая фаза — бензол. А — количество молей KOH на моль хлоргидрата додекаметилдиамина. Концентрация хлоргидрата додекаметилдиамина (моль/л): 1 — 0,4; 2 — 0,2; 3 — 0,033; 4 — 0,05; 5 — 0,1

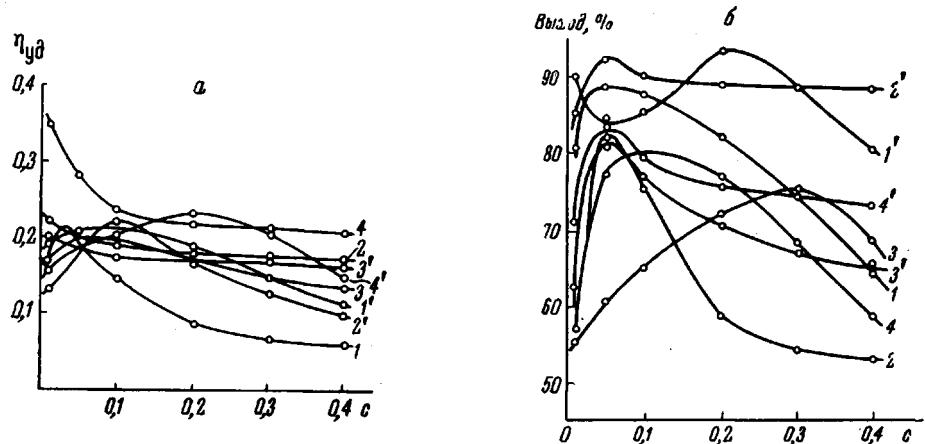


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) от концентрации (c , моль/л) и природы растворителя при синтезе полiamидов на основе хлорангидрида терефталевой (1—4) и изофталевой (1'—4') кислот
Органическая фаза: 1, 1' — бензол; 2, 2' — хлорбензол; 3, 3' — хлороформ; 4, 4' — метиленхлорид

фазы может быть очень велик, масса густеет и образуется гель. Вследствие этого интенсивность перемешивания, при неизменной скорости вращения мешалки, уменьшается и нарушается процесс массопередачи. Рост макромолекул происходит за счет реагентов, находящихся в захваченной частицами полимера жидкой фазе, но он быстро прекращается из-за нарушения эквимолекулярности исходных реагентов в зоне реакции и по-

бочных реакций. Диффузия реагентов при отсутствии перемешивания к растущим макромолекулам протекает чрезвычайно медленно. В результате возрастают доли низкомолекулярной фракции в продуктах реакции. При получении более растворимых полиамидов (полидодекаметиленди-

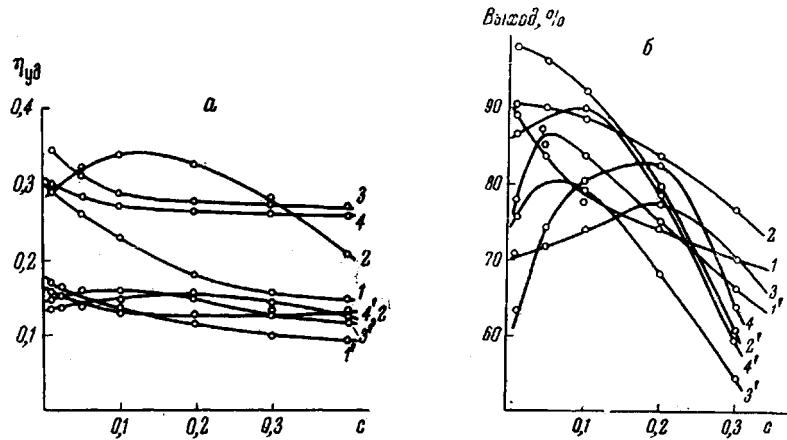


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) от концентрации (c , моль/л) и природы растворителя при синтезе полiamидов на основе дифенилоксидикарбоновой (1—4) и дифенилдикарбоновой (1'—4') кислот. Органическая фаза — см. рис. 2

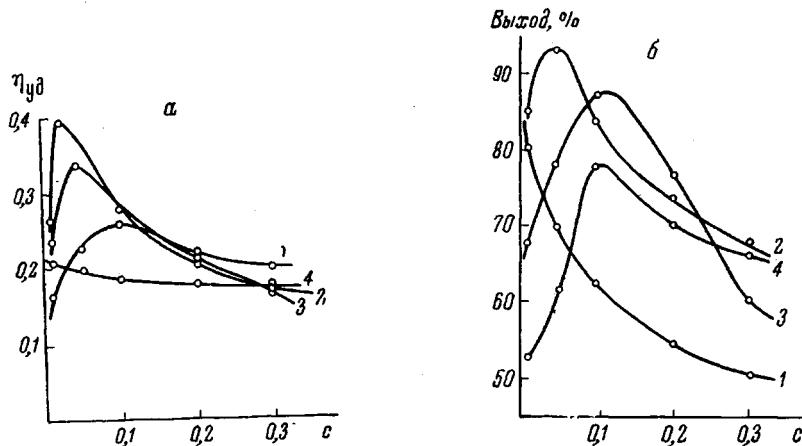


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) от концентрации (c , моль/л) и природы растворителя при синтезе полiamида на основе бензофенондикарбоновой кислоты. Органическая фаза — см. рис. 2

колинамида и полидодекаметилендинамида) максимальное значение вязкости раствора полимера и выхода наблюдается при более высоких концентрациях исходных реагентов (рис. 5).

При рассмотрении влияния количества вводимой щелочи на вязкость полимеров (рис. 6) видно, что для всех систем оптимальное количество щелочи соответствует теоретически необходимому для нейтрализации хлористого водорода. При применении щелочи в количестве, меньшем теоретически необходимого, диамин, образуя соль с выделяющимся в результате реакции хлористым водородом, переходит в нереакционную форму и выводится из сферы реакции, или же происходит прекращение роста полимерной цепи. При избыточном количестве щелочи сильно возрастает скорость гидролиза хлорангидридов и концевых хлорангидридных групп макромолекул.

Соотношение исходных веществ при межфазной поликонденсации по-разному влияет на молекулярный вес полиамидов в зависимости от того, меняется ли при этом концентрация исходных веществ или же изменяется соотношение объемов фаз. При изменении соотношения объемов фаз

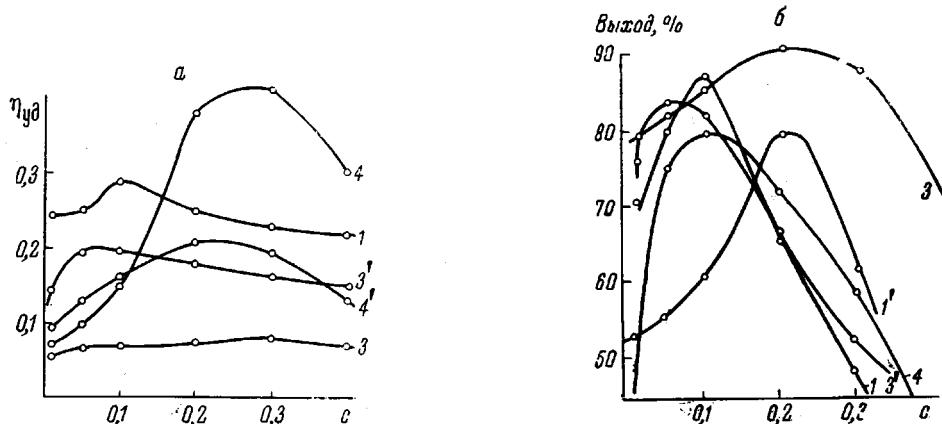


Рис. 5. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) от концентрации (c , моль/л) и природы растворителя при синтезе полиамидов на основе хлорангидрида 2,6-пиридиндикарбоновой (1—4) и дифеновой ($1'-4'$) кислот. Органическая фаза — см. рис. 2

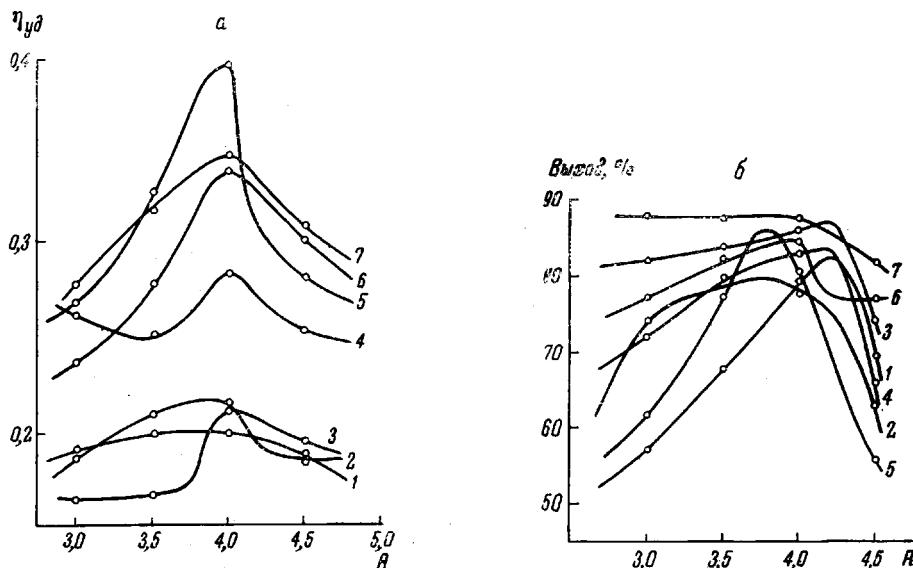


Рис. 6. Влияние количества щелочи на удельную вязкость (а) и выход (б) полиамидов на основе додекаметилендиамина и дихлорангидридов кислот:

1 — дифеновой; 2 — изофталевой; 3 — дифенилдикарбоновой; 4 — пиридиндикарбоновой; 5 — бензофенондикарбоновой; 6 — дифенилоксиддикарбоновой в хлорбензоле; 7 — дифенилоксиддикарбоновой в хлороформе. А — Количество молей КОН на моль хлоргидрата додекаметилендиамина

при постоянной концентрации реагентов в фазах молекулярный вес полиамида не зависит от соотношения реагентов [8]. Зависимость молекулярного веса полиамидов от соотношения исходных реагентов при постоянном соотношении объемов фаз для идеального случая межфазной поликонденсации должна иметь максимум при соотношении диамин:хлорангидрид, равном 5—6 : 1 [9]. Таким образом, исследуя влияние соотношения исходных реагентов при постоянном соотношении объемов фаз, можно получить некоторое представление о характере данного процесса.

Полученные данные (рис. 7) показывают, что при межфазной поликонденсации додекаметилендиамина с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот избыток любого из реагентов оказывает сильное влияние на молекулярный вес полученных полiamидов. Ввиду малой

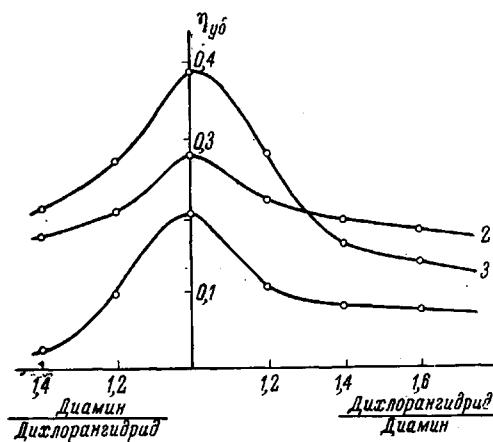


Рис. 7. Зависимость удельной вязкости полiamидов от избытка компонентов. Полiamиды на основе додекаметилендиамина и хлорангидридов кислот:
1 — терефталевой; 2 — пиридиндикарбоновой;
3 — бензофенондикарбоновой; реакцию проводили при эквивалентном количестве щелочи

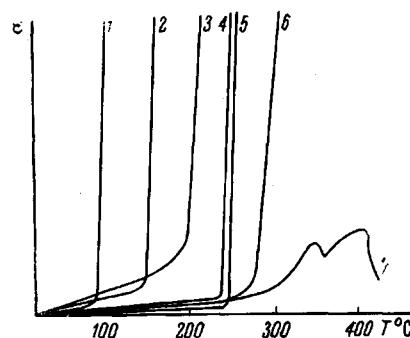


Рис. 8. Термомеханические свойства полiamидов на основе дихлорангидридов кислот:

- 1 — дифеновой; 2 — изофталевой; 3 — пиридиндикарбоновой;
- 4 — дифенилоксиддикарбоновой; 5 — терефталевой;
- 6 — дифенилдикарбоновой;
- 7 — бензофенондикарбоновой

растворимости диамина в воде коэффициент распределения диамина между фазами $K = c_{\text{орг}} / c_{\text{H}_2\text{O}}$ велик, и практически весь диамин находится в органической фазе. В условиях, когда диамин и хлорангидрид растворены в органической фазе, процесс поликонденсации протекает не в диффузационной области, а в кинетической. При этом для получения полимеров с максимальным молекулярным весом должна строго соблюдаться эквимолярность исходных реагентов. Наличие обменных реакций между водной и органической фазами приводит к тому, что процесс в целом занимает промежуточное положение между поликонденсацией, протекающей в кинетической области, и идеальным случаем межфазной поликонденсации. У синтезированных полiamидов были изучены некоторые физико-химические свойства. Молекулярный вес полимеров, определенный методом светорассеяния, составляет 20 000—30 000. Термомеханические испытания, проведенные на модифицированном консистометре Хепплера, показали, что полiamиды на основе додекаметилендиамина и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот не имеют области высокоэластической деформации, а сразу из стеклообразного состояния переходят в вязкотекущее состояние (рис. 8). Температура размягчения, определенная из термомеханической кривой, для полидодекаметилентерефталамида составляет 256° (табл. 3). По данным Саотоме и Комото [10], температура плавления этого полiamида 292° , причем авторы считают, что определенная ими температура плавления на $10-12^{\circ}$ выше действительной, так как используемый ими метод двойного лучепреломления характеризует температуру плавления кристаллических областей полiamидов. Относительно невысокая температура размягчения синтезированных полiamидов объясняется тем, что фрагменты алифатического диамина с большим числом метиленовых групп придают полимеру повышенную эластичность. Более высокая температура размягчения полiamида на основе додекаметилендиамина и дихлорангидрида дифенилдикарбоновой кислоты связана с большей жесткостью макромолекул и более плотной упаковкой их. Введе-

ние между ароматическими циклами атома кислорода приводит к изменению свойств кислоты, что отражается на термических свойствах полимера.

Вследствие наличия простой эфирной связи уменьшается жесткость и плотность упаковки, а также число водородных связей, приходящихся на единицу длины макромолекул. Структурирование полиамида бензофенондикарбоновой кислоты связано, по-видимому, со способностью карбо-

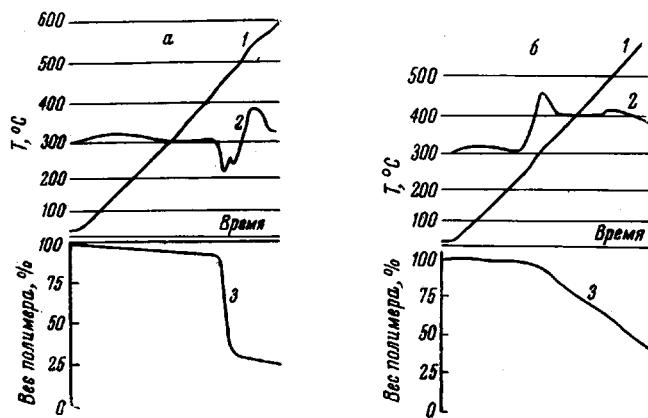
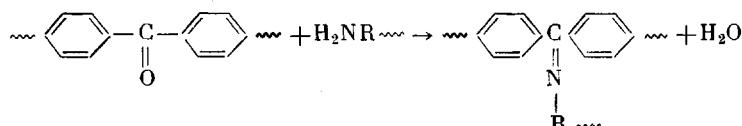


Рис. 9. Дериватограмма полиамида на основе:

а — додекаметилендиамина и дифенилоксидикарбоновой кислоты;
б — додекаметилендиамина и бензофенондикарбоновой кислоты;
1 — температура; 2 — дифференциальную-термическая кривая;

3 — изменение веса
Скорость повышения температуры 5 град/мин.

нильной группы претерпевать гомолитический распад с образованием радикалов. Кроме того, карбонильная группа может вступать в реакцию с концевыми аминогруппами макромолекул полиамида:



По данным дифференциального-термического анализа, полиамид додекаметилендиамина и бензофенондикарбоновой кислоты начинает окисляться при 315°. Примерно при этой же температуре начинаются потери в весе.

Таблица 3

Температуры размягчения синтезированных полиамидов на основе додекаметилендиамина

Полиамид на основе кислоты	Т. размягч., °C	Полиамид на основе кислоты	Т. размягч., °C
Терефталевой	256	Дифенилоксидикарбоновой	240
Изофталевой	150	Бензофенондикарбоновой	Структурируется
Дипиколиновой	196	Дифеновой	95
Дифенилдикарбоновой	276	Сульфонилдibenзойной	186

Полиамид дифенилоксидикарбоновой кислоты более устойчив к окислительной деструкции. Пик на кривой ДТА при 455° (рис. 9, а) можно интерпретировать как температуру разложения полиамида. Представлен-

ные на рис. 9 дериватограммы полиамидов бензофенондикарбоновой и дифенилоксидикарбоновой кислот имеют вид, общий для всех синтезированных полиамидов. Отличие состоит лишь в температурах разложения.

По данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные полиамиды (за исключением полиамидов дифеновой, изофталевой и дипиколиновой кислот) обладают высокоупорядоченной структурой.

При исследовании химических свойств была отмечена устойчивость полимеров к действию концентрированных щелочей и кислот и обычных органических растворителей. Полиамиды, за исключением полидодекаметиленниколинамида и полидодекаметилендифенамида, растворяются только в концентрированной серной кислоте. Полидодекаметилендикилонинамид растворяется в смеси метанол — хлороформ, а полидодекаметилендифенамид растворяется в смеси бензол — метанол.

Выводы

1. Впервые получен ряд полимеров на основе додекаметилендиамина и хлорангидридов ароматических кислот. Показана возможность получения высокомолекулярных полиамидов из додекаметилендиамина и хлорангидридов ароматических кислот при правильном подборе растворителя, pH среды и концентрации исходных веществ.

2. Показано, что синтезированные полиамиды обладают ярко выраженным пластическими свойствами и высокими температурами разложения.

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

Поступила в редакцию
18 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 886635, 1962; РЖХим 4C175П, 1964.
2. A. J. Yu, K. D. Evans, J. Polymer Sci., 42, 249, 1960.
3. D. D. Coffman, C. G. Bergsket, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, J. Polymer Sci., 2, 306, 1947.
4. М. Н. Богданов, В. Д. Калмыкова, Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 37.
5. М. Н. Богданов, В. Д. Калмыкова, там же, стр. 59.
6. Пат. США 2965616, 1960; РЖХим 417537, 1962.
7. Франц. пат., кл. О 08, 1370838, 1963; РЖХим 21C273П, 1965.
8. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1799, 1959.
9. Пат. США 2831834, 1955; РЖХим 10П165, 1961.
10. K. Saotome, H. Komoto, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1463, 1966.
11. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препартивная химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 107, 150.
12. Словарь органических соединений, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 1051.
13. Словарь органических соединений, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 1013.
14. F. S. Work, J. Chem. Soc., 1940, 1315.
15. Н. К. Мощинская, Н. Ф. Силин, Е. Е. Дмитренко, В. А. Либерзон, Г. Б. Локшин, Нефтехимия, 2, 541, 1962.
16. G. Vargel, A. F. Ewings, J. Chem. Soc., 1910, 97, 292.
17. М. М. Дашевский, Е. М. Шамис, Укр. химич. ж., 30, 938, 1964.
18. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 323.

POLYAMIDES ON BASIS OF DODECAMETHYLENEDIAMINE

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, V. V. Trezvov,
V. N. Kusmitseva

Summary

Polyamides on basis of dodecamethylenediamine and chlorides of terephthalic isophthalic, diphenic dipicolinic 4,4'-diphenyldicarboxylic 4,4'-diphenylhydroxydicarboxylic and 4,4'-benzophenondicarboxylic acids have been prepared. Effects of different factors on yield and viscosity of the polymers and their physico-chemical behavior have been studied.