

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1968

УДК 541.641:678.675.678.01:53

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ АРОМАТИЧЕСКИХ И АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ФАЗ. ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ N,N'-ДИЭТИЛ-4,4'-ДИАМИНО-3, 3'-ДИМЕТИЛДИФЕНИЛМЕТАНА И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

O. Я. Федотова, М. И. Штильман, Г. С. Колесников

Ранее [1] были описаны отдельные представители N-замещенных арил-алифатических и ароматических полиамидов, полученных как поликонденсацией в расплаве, так и неравновесной поликонденсацией на границе двух несмешивающихся жидкостей. Представлялось интересным выяснение оптимальных условий получения и свойств N-замещенных полиамидов, полученных при интенсивном перемешивании растворов компонентов реакции в двух несмешивающихся жидкостях в гомологическом ряду этих полимеров.

С этой целью мы изучили условия синтеза и свойства полиамидов на основе N,N-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и дикарбоновых кислот от щавелевой до себациновой, взятых в виде дихлорангидридов. В качестве органической фазы был использован бензол, оказавшийся во всех изученных ранее случаях одним из лучших растворителей. Скорость перемешивания была выбрана равной 4000 об/мин. Этот режим перемешивания обеспечивал максимальные выходы и удельные вязкости при прочих равных условиях.

Необходимо отметить, что изучаемая реакция, очевидно, не может быть классифицирована как взаимодействие на границе двух несмешивающихся жидкостей и имеет более сложный характер. По-видимому, сразу после первоначального контакта фаз диамин переходит в органическую фазу, которая является хорошим растворителем как исходных веществ, так и образующихся олигомеров и полимеров.

Водная фаза служит средой, содержащей акцептор хлористого водорода, в которой проходит реакция нейтрализации, и способствует отводу тепла, выделяющегося в результате реакций. После окончания процесса полимер оказывается растворенным в органической фазе и может быть выделен после отгонки растворителя. Строение полученных полиамидов было подтверждено элементарным анализом на содержание азота. Их основные свойства приведены в таблице.

Свойства синтезированных полиамидов сильно зависят от условий их получения, в основном от концентрации исходных веществ и pH среды. При этом обращают на себя внимание общие закономерности процесса. Так, уменьшение концентрации ниже 0,1—0,2 моль/л вызывает понижение выхода и удельной вязкости полимеров, по-видимому, ввиду затрудненности контакта реагирующих групп в таких разбавленных растворах. Повы-

шение концентрации выше оптимальной также уменьшает выходы и удельные вязкости полимеров, что также определяется уменьшением возможности контакта реагирующих групп, но уже за счет затруднения диффузии (рис. 1).

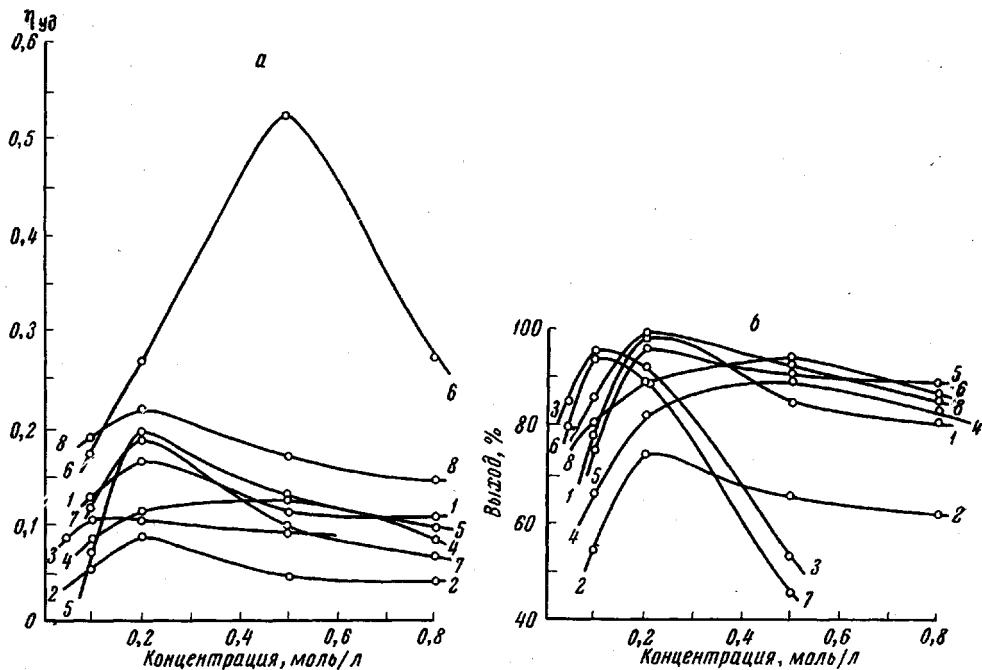


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) полимеров от концентрации исходных веществ при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ. Номера кривых отвечают номерам опытов в таблице

Проведение реакции в присутствии щелочи позволяет достичь максимальных выходов и удельных вязкостей полiamидов, причем оптимальные значения последних приходятся в большинстве случаев на количество щелочи, эквивалентное количеству выделяющегося хлористого водорода. Проведение реакции в присутствии кислоты приводит к резкому уменьшению

Полiamиды на основе N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана

Опыт, №	Исходная ликарбоновая кислота	Выход, %	T. пп., °C	η_{sp} 0,5%-ного раствора
1	Щавелевая	98	140—144	0,183
2	Малоновая	73	73—75	0,081
3	Ятарная	95	110—112	0,113
4	Глутаровая	89	89—92	0,122
5	Адипиновая	96	95—99	0,197
6	Пимелиновая	92	88—90	0,525
7	Азелаиновая	94	70—74	0,191
8	Себациновая	99	75—78	0,223

выходов и удельных вязкостей полимеров, очевидно, за счет образования малореакционноспособного в кислой среде хлоргидрата исходного диамина. Применение очень больших количеств щелочи также снижает выходы и удельные вязкости полимеров вследствие ускорения конкурирующей реакции гидролиза дихлорангидридов (рис. 2).

Интересно, что оптимальное значение количества добавленной щелочи, отвечающее экстремальным значениям выхода и удельной вязкости полимера и равное двум эквивалентам на моль диамина, совпадает только для полиамидов, синтезированных из дикарбоновых кислот, начиная с глютаровой и выше. Для низших кислот оптимальные значения выхода полимеров наблюдаются при применении щелочи больше двух эквивалентов, а оптимальные значения удельной вязкости — при применении менее

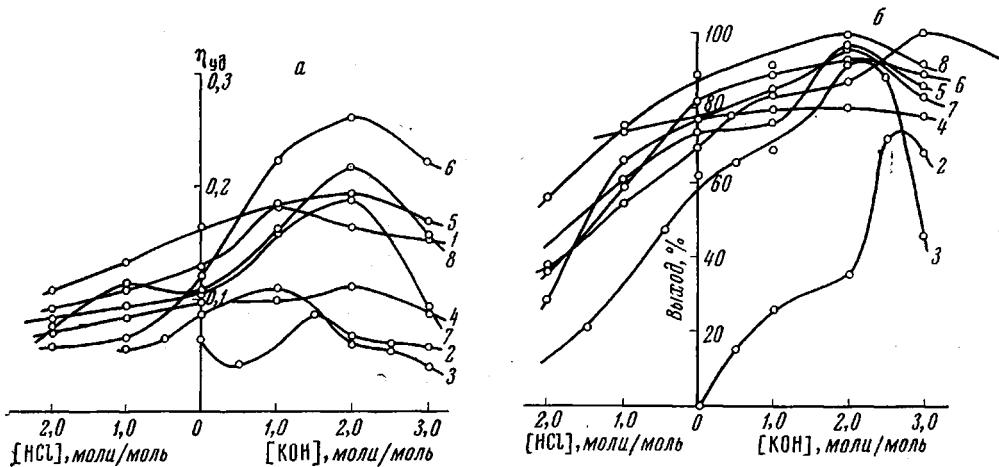


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) полимеров от добавок кислоты и щелочи. Номера кривых отвечают номерам опытов в таблице

двух эквивалентов на моль диамина. Так, для полиамидов на основе щавелевой кислоты эти величины равны 3,0 и 1,0 эквивалентам (рис. 3). Вероятно, это явление связано с активностью дихлорангидридов. Уменьшение количества щелочи понижает скорость конкурирующей реакции гидролиза дихлорангидридов и способствует получению полимеров более

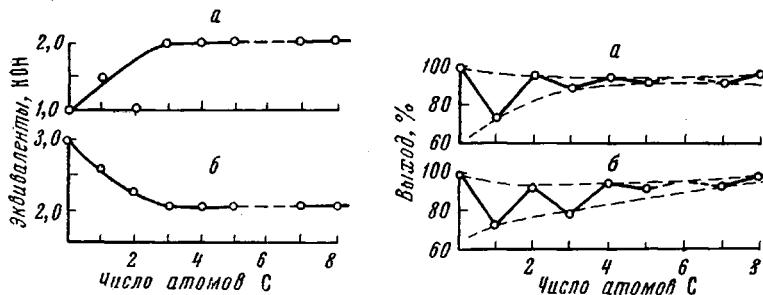


Рис. 3. Зависимость количества щелочи, соответствующего оптимальным значениям удельной вязкости (а) и выхода (б), для полиамидов, полученных из дикарбоновых кислот, содержащих различное число атомов углерода в углеводородных радикалах соответствующих дикарбоновых кислот

Рис. 4. Зависимость выхода полимеров, полученных при оптимальных концентрациях (а) и оптимальных pH среды (б), от числа атомов углерода в углеводородных радикалах соответствующих дикарбоновых кислот

высокого молекулярного веса. Но в то же время при этом не исключается вероятность образования малореакционного хлоргидрата диамина. Большие количества щелочи позволяют значительной части диамина вступить в реакцию, однако рост полимерной цепи прекращается на более ранней стадии вследствие более интенсивного гидролиза концевых хлорангидридных групп растущей полiamидной цепи.

Число атомов углерода в углеводородном радикале дикарбоновой кислоты влияет на выход полимера, причем эта зависимость имеет периодиче-

ский характер. Полиамиды, полученные из дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода, образуются с более высоким выходом (рис. 4). Эта закономерность может быть связана с особенностями построения поверхности дихлорангидрида слоя на первых этапах реакции. Пока

еще трудно объяснить влияние длины углеводородного радикала кислоты на величину удельной вязкости соответствующего ей полиамида (рис. 5), и можно лишь констатиро-

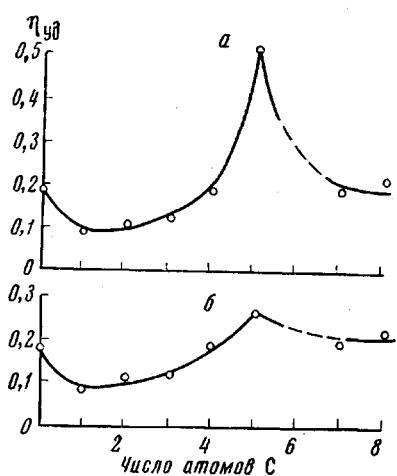


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость удельной вязкости полимеров, полученных при оптимальных концентрациях (а) и оптимальных pH среды (б), от числа атомов углерода в углеводородных радикалах соответствующих дикарбоновых кислот

Рис. 6. Зависимость температуры плавления от числа атомов углерода в углеводородном радикале исходной кислоты

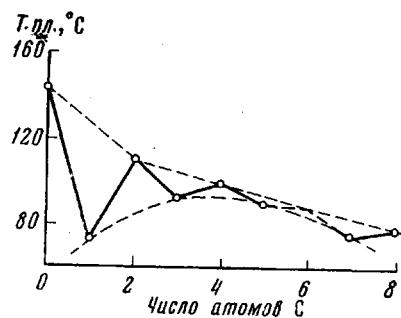


Рис. 6

вать, что максимальные значения последней приходятся на полипимелинамид. Очевидно, что взаимодействии этой пары ингредиентов обеспечиваются наилучшие химические и физико-химические условия процесса. Полученные полимеры после выделения, высушивания и измельчения представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в низших спиртах, кетонах, ароматических углеводородах, аprotонных растворителях типа диметилформамида и в концентрированных кислотах. Их температуры плавления подчиняются периодической зависимости от числа атомов углерода в молекуле исходной дикарбоновой кислоты, причем полимеры, полученные из дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода, плавятся выше (рис. 6). При этом наименьшая разница в температурах плавления полимеров с четным и нечетным числом атомов углерода минимальна в области производных кислот адипиновой, пимелиновой и, по-видимому, пробковой. Эти данные позволяют сделать вывод, что известная периодическая зависимость тем-

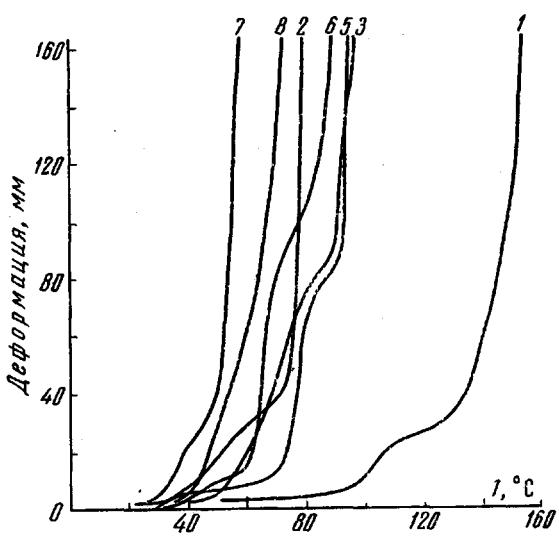


Рис. 7. Термомеханические кривые полимеров. Номера кривых отвечают номерам опытов в таблице

ператур плавления определяется не только образованием межмолекулярных водородных связей, но и другими межмолекулярными силами, обусловленными наличием сильнополярных амидных групп в цепи полимера.

Термомеханические кривые N-замещенных полиамидов полученного ряда представлены на рис. 7.

Экспериментальная часть *

Исходные вещества. N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилфенилметан был получен по известной методике взаимодействием N-этил-o-толуидина и формальдегида в кислой среде [2]. Его характеристики соответствовали литературным данным. Дихлорангидриды были получены по известным методикам взаимодействием соответствующих дикарбоновых кислот с пятихлористым фосфором. Их характеристики также отвечали литературным данным.

Получение полимеров. Раствор дихлорангидрида в органическом растворителе и суспензию диамина в воде осторожно помещали в реакционную пробирку, снабженную лопастной мешалкой. В водную фазу предварительно вводили требуемое количество щелочи. Затем включали мешалку и перемешивали содержимое реакционной пробирки в течение 30 мин. После окончания реакции раствор нейтрализовали, растворитель отгоняли с водяным паром, полимер отделяли, переосаждали из ацетона водой и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Исследование полимеров. Температуры плавления полимеров определяли в запаянных капиллярах. Термомеханические кривые были получены на приборе Журкова при периодической нагрузке 250 г на пуансон 10 мм. Удельные вязкости 0,5%-ных растворов в конц. H_2SO_4 были определены в вискозиметре Пинкевича.

Выводы

Методом поликонденсации в двухфазной системе получен и исследован ряд N-замещенных полиамидов на основе N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилфенилметана и дихлорангидридов дикарбоновых кислот от щавелевой до себациновой. Исследованы зависимости оптимальных условий синтеза и свойств полимеров от строения исходных веществ.

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

Поступила в редакцию
4 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 452, 1964; М. А. Аскаров, Диссертация, 1956; И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 25, 1957, стр. 74; О. Я. Федотова, Мао Бинь-чуань, Высокомолек. соед., 2, 952, 1960; О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 900, 1963; Н. М. Козырева, Диссертация, 1964.
2. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.

SOME PROPERTIES OF AROMATIC AND ARYLALIPHATIC POLYAMIDES OBTAINED BY INTERPHASE POLYCONDENSATION. POLYAMIDES BASED ON N,N'-DIETHYL-4,4'-DIAMINO-3,3'-DIMETHYLDIPHENYLMETHANE AND ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS

O. Ya. Fedotova, M. I. Shtil'man, H. S. Kolesnikov

Summary

Some N-substituted polyamides based on N,N'-diethyl-4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane and dichloride of dicarboxylic acids from oxalic to sebacic have been obtained by interphase polycondensation. Optimum conditions of synthesis and relations between polymer behavior and structure have been studied.

* В проведении экспериментальной работы принимала участие З. С. Федотова.