

3. В области температур плавления, стеклования и хрупкости наблюдаются изломы на прямых, выражающих зависимость интенсивности полосы 437 см^{-1} от температуры.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карапова

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Walsh, J. B. Willis, J. Chem. Phys., 18, 552, 1950.
2. H. Matsuo, J. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 593, 1957.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
4. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
5. С. Янг, С. Кримм, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 277.
6. H. Matsuo, J. Polymer Sci., 21, 331, 1956.
7. L. Mandelkern, G. M. Martin, F. A. Quinn, J. Keserch, Nat. Bur. Standard, 58, 137, 1957.
8. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Д. М. Марголин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 388, 1967.

УДК 541.64:678.675

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С 2,4-ДИАМИНОДИФЕНИЛОМ

*Г. С. Матвелашили, О. Я. Федотова, В. М. Гудашева,
Г. С. Колесников*

Ароматические полиамиды представляют большой научный и практический интерес в свете создания новых термостойких полимерных материалов. Ароматические полиамиды обладают высокими температурами разложения, повышенной термо- и теплостойкостью, хорошими электрическими и механическими свойствами. Этим обусловлен повышенный интерес к указанным полимерам. Однако в настоящее время ароматические полиамиды изучены недостаточно, что можно объяснить некоторыми специфическими свойствами полностью ароматических полиамидов, а также большими затруднениями, встречающимися при синтезе полиамидов с достаточно высоким молекулярным весом, пригодных для практического применения. Поэтому понятно то внимание, которое уделяется в последнее время изучению закономерностей синтеза высокомолекулярных ароматических полиамидов [1—4].

Нам представлялся интересным синтез нового ароматического полиамида на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 2,4-диаминодифенила (ДАД), изомерного бензидину.

Попытки получения высокомолекулярных ароматических полиамидов из указанных выше соединений поликонденсацией на границе раздела фаз успеха не имели. Поэтому нами был выбран метод низкотемпературной поликонденсации в растворе. В качестве растворителя нами был использован N,N-диметилацетамид (ДМАА), являющийся одновременно растворителем и акцептором хлористого водорода.

Следует отметить, что анализ литературных данных, относящихся к синтезу ароматических полиамидов в растворе, показывает, что в зависимости от характера исходных соединений и образующегося полимера условия проведения реакции поликонденсации меняются в широких пределах [1—6]. Поэтому при синтезе новых полиамидов на основе ДАД мы считали необходимым изучение основных закономерностей реакции образования полиамидов (на примере поли-2,4-дифенилтерефталамида) и определение оптимальных условий их синтеза.

Существенное влияние на молекулярный вес полиамидов оказывает начальная концентрация реагирующих веществ в растворе. Кривая зависимости логарифмической вязкости полиамида от концентрации исходных веществ (рис. 1) проходит через максимум, причем максимальное значение η_{sp} соответствует такой концентрации реакционного раствора, при которой еще возможно его перемешивание. Наблюдаемое понижение логарифмической вязкости полимера с увеличением концентрации исходных веществ связано с замедлением реакции поликонденсации вследствие нарастания вязкости реакционного раствора, при которой его перемешивание становится невозможным. Уменьшение концентрации исходных соединений также вызывает понижение вязкости полиамида. Мы предполагаем, что это вызвано более резким уменьшением скорости полиамидирования при понижении концентрации реагирующих веществ по сравнению со скоростями побочных реакций, имеющих место при взаимодействии дихлорангидрида терефталевой кислоты с раствором диамина в ДМАА.

Интересно отметить, что при синтезе полиамида из ДАД и дихлорангидрида себациновой кислоты наблюдается такая же зависимость вязкости полимера от концентрации исходных веществ (см. рис. 1).

Рис. 1. Зависимость вязкости полиамидов от концентрации исходных веществ:

1 — поли-2,4-дифенилтерефталамид; 2 — поли-2,4-дифениллисабициламид. А — концентрация исходных веществ

Температура реакции также оказывает существенное влияние на молекулярный вес образующегося полиамида. Взаимодействие хлорангидридов с диаминами протекает с выделением тепла, и на первой стадии реакции необходим интенсивный отвод тепла. Наблюдения показали, что глубокое охлаждение реакционной смеси требуется в начальный момент поликонденсации, когда реакция протекает с большим экзотермическим эффектом и быстрое повышение температуры ведет к резкому понижению молекулярного веса полиамида (при введении, например, хлорангидрида терефталевой кислоты в раствор ДАД температура может подняться на 50–60°). Полиамид с наибольшим молекулярным весом был получен в случае проведения поликонденсации при –25° с дальнейшим повышением температуры до 10° (рис. 2). Было отмечено влияние способа введения хлорангидрида в реакционный раствор. При добавлении хлорангидрида в один прием вследствие бурного протекания реакции разогревание реакционного раствора приводит к понижению вязкости полиамида. При введении хлорангидрида терефталевой кислоты небольшими порциями (в течение 1–1,5 часа) также не удалось получить полиамид высокого молекулярного веса. Наилучшие результаты были получены при введении хлорангидрида в реакционный раствор с такой скоростью, при которой обеспечивается равномерный отвод выделившегося тепла без разогревания реакционной смеси (5–8 мин.).

Зависимость вязкости полиамидов от продолжительности поликонденсации (рис. 2, б) показывает, что для получения полимера с высоким молекулярным весом требуется относительно большое время. Скорость реакции хлорангидридов с диаминами в гомогенной среде соизмерима со скоростью радикальной полимеризации винильных мономеров [7]. Замедление реакции поликонденсации в растворе в ДМАА в данном случае связано с характером этого растворителя. ДМАА, являясь аprotонным диполярным растворителем [8], может взаимодействовать с реакционноспособными компонентами системы с образованием сольватированных молекул различной активности, что и приводит, по-видимому, к изменению скорости реакции. О сравнительно невысоких скоростях реакций в аprotонных растворителях было отмечено в ряде работ [1–3, 9].

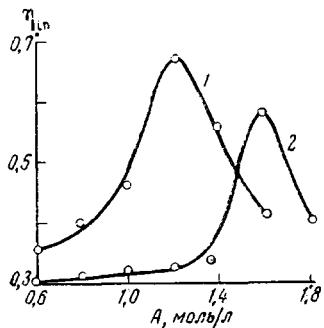


Рис. 1. Зависимость вязкости полиамидов от концентрации исходных веществ:

1 — поли-2,4-дифенилтерефталамид; 2 — поли-2,4-дифениллисабициламид. А — концентрация исходных веществ

При синтезе полиамидов большое внимание было уделено способу введения исходных веществ в реакционную среду. Лучшие результаты были получены при постепенном введении твердого хлорангидрида в раствор диамина в ДМАА. Все другие варианты смешения реагирующих веществ (прибавление раствора хлорангидрида в инертном растворителе к раствору диамина в ДМАА, раствора хлорангидрида в ДМАА к раствору диамина в ДМАА, прибавление раствора диамина в ДМАА к твердому хлорангидриду) не привели к заметному увеличению молекулярного веса полиамидов. Между хлорангидридами кислот и ДМАА могут протекать реакции с образованием промежуточных продуктов, способных взаимодействовать в дальнейшем с другими компонентами системы и в определенных

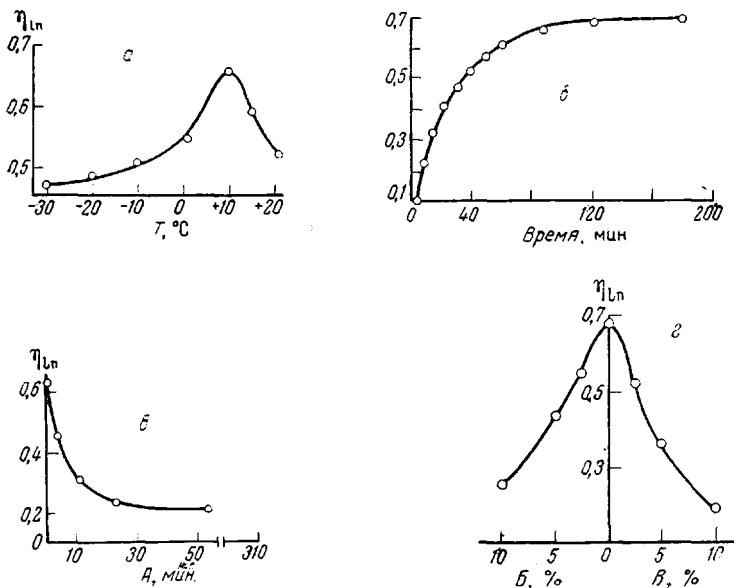


Рис. 2. Зависимость вязкости полиамида:

а — от температуры реакции; б — от продолжительности реакции;
в — от продолжительности выдержки (A) хлорангидрида терефталевой кислоты в ДМАА; г — от соотношения исходных веществ
(B — избыток диамина, B — избыток хлорангидрида)

условиях изменять общую направленность реакции [10—12]. При предварительном растворении хлорангидрида в ДМАА доля взаимодействия хлорангидрида с ДМАА при поликонденсации возрастает, становится конкурирующей с реакцией полiamидирования, что и является причиной понижения молекулярного веса полиамида в этом случае (рис. 2, г). Не ясно, однако, вследствие чего происходит понижение молекулярного веса, когда хлорангидрид предварительно растворяли в инертном растворителе — циклогексане. Можно предположить, что в данном случае соотношение скоростей побочных и основной реакций меняется не в пользу последней, что вызывает понижение молекулярного веса полиамида.

Найденная нами зависимость вязкости полиамида от соотношения исходных веществ при поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с ДАД в растворе в ДМАА показывает необходимость введения в реакцию эквимолекулярных количеств реагирующих веществ. Незначительное нарушение эквимолярного соотношения, как видно из рис. 2, г, вызывает заметное понижение вязкости полимера.

Известно, что диметилформамид легко реагирует с хлорангидридами органических кислот в условиях, близких к синтезу полиамидов в растворе [3, 13—15], с образованием продуктов, вызывающих вторичные реакции,

приводящие к нарушению эквимолярного соотношения исходных веществ и образованию соединений, взаимодействие которых с растущей полимерной цепью приводит к прекращению роста последней. Результаты наших опытов по поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с ДАД в диметилформамиде хорошо согласуются с литературными данными. Получить полиамиды с высоким молекулярным весом в этом случае не удалось (туда раствора 0,5 г поли-2,4-диаминотерефталамида в 100 мл конц. H_2SO_4 была равна 0,05).

Таким образом, наилучшие результаты при синтезе полиамида из ДАД и хлорангидрида терефталевой кислоты в растворе были получены в случае использования в качестве растворителя ДМАА. Хлорангидрид вводили в раствор диамина в твердом виде со скоростью, обеспечивающей равномерный отвод выделяющегося тепла, что достигается охлаждением реакционного раствора до -25° с последующим повышением температуры до 10° . Оптимальная концентрация исходных веществ при этом составляла 1,2 моль/л.

Экспериментальная часть

Диметилацетамид очищали и обезвоживали кипячением над P_2O_5 с последующей перегонкой. Собирали фракцию с т. кип. $166-167^\circ$.

Диметилформамид был очищен аналогично.

2,4-Дiamинодифенил был синтезирован по методике, данной в предыдущей работе [16], и имел температуру плавления, отвечающую приведенной в этой работе.

Дихлорангидрид терефталевой кислоты был синтезирован по общей методике получения хлорангидридов карбоновых кислот [17] действием хлористого тионила на терефталевую кислоту. Хлорангидрид очищали многократной вакуум-перегонкой и перекристаллизацией из сухого бензола; т. пл. $83,0-83,5^\circ$.

Синтез поли-2,4-диаминотерефталамида. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, вводом для инертного газа и защищенной от доступа влаги, к охлажденному до -25° раствору 4,42 г ДАД в 20 мл сухого ДМАА в течение 4–5 мин. прибавляли 4,87 г тщательно измельченного хлорангидрида терефталевой кислоты. Спустя 30 мин. температуру повышали до 10° , и поликонденсацию проводили при этой температуре в течение 1,5 часа. Вязкий раствор полиамида разбавляли ДМАА и полимер осаждали водой, промывали дистilledированной водой, метанолом и сушили в вакууме при 80° до постоянного веса. Выход полиамида почти количественный.

Вязкость полиамидов определяли в концентрированной серной кислоте при 20° .

Выводы

1. Изучены некоторые закономерности получения ароматических полиамидов из дихлорангидрида терефталевой кислоты и 2,4-диаминодифенила в растворе в диметилацетамиде.

2. Выяснен характер влияния концентрации и соотношения исходных веществ, температуры и продолжительности реакции на молекулярный вес образующегося полиамида.

3. Показано, что в растворе в диметилформамиде высокомолекулярные полиамиды на основе 2,4-диаминодифенила не образуются.

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

Поступила в редакцию
4 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 181, 1964.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Хим. волокна, 1965, № 4, 22.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 653, 1967.
5. I. Preston, F. Dobinson, J. Polymer Sci., B2, 1171, 1964.
6. I. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., B3, 845, 1965.
7. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
8. J. Parker, Quart Rev., 16, 163, 1962.

9. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Высокомолек. соед., А9, 1369, 1967.
10. H. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2717, 1956.
11. H. R. Bredereck, K. Gomperg, K. Klemm, H. Remppfer, Chem. Ber., 92, 837, 1959.
12. H. R. Bredereck, K. Gomperg, K. Klemm, Chem. Ber., 92, 1457, 1959.
13. G. M. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1372, 1954.
14. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, Hch. Zollinger, Helv. chim. acta, 42, 1653, 1959.
15. И. Л. Кунинянц, Ю. А. Чебурков, Ю. Е. Аранов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1038.
16. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., Б9, 819, 1967.
17. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, изд-во «Мир», 1965, стр. 409.

УДК 678.01:54:661.728.82

К ФОТО- И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОМУ РАСПАДУ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

**В. П. Дубяга, О. П. Козьмина, В. Е. Беляков,
Н. А. Зайчукова**

Ацетилцеллюзата под влиянием ультрафиолетовой радиации (УФ) в атмосферных условиях подвержена процессам деструкции, которые еще недостаточно изучены [1–3].

Ниже приводятся экспериментальные данные, полученные нами при облучении пленок триацетата целлюлозы (ТАЦ) ртутно-кварцевой лампой в присутствии кислорода и в вакууме.

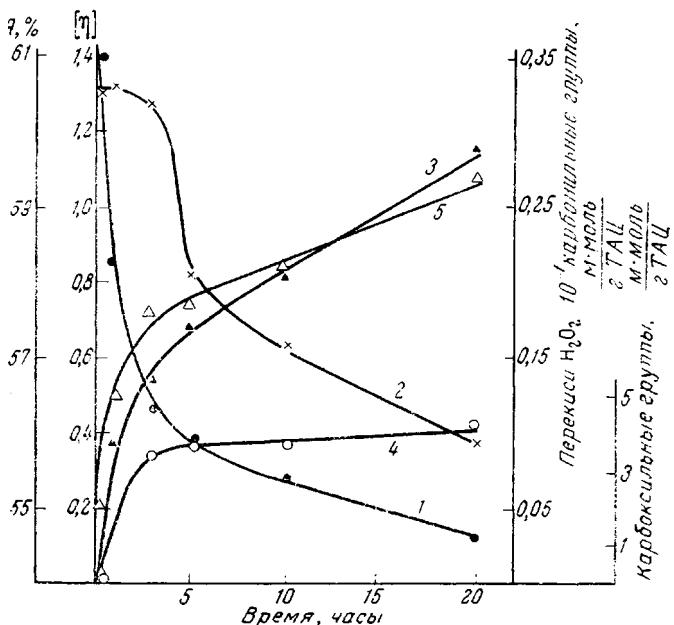


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости, ацетильного содержания (A) и образование функциональных групп при облучении ТАЦ в везерометре:

1 — изменение $[\eta]$; 2 — изменение содержания ацетильных групп;
3 — накопление перекисных, 4 — карбоксильных и 5 — карбонильных групп