

УДК 541.64:678.675

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОВ
НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИДРИДА ПРОБКОВОЙ КИСЛОТЫ
И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ**

**O. Я. Федотова, Г. С. Колесников, В. И. Горюхов,
Т. М. Балаевская**

Описано довольно большое количество полиамидов из ароматических диаминов и алифатических дикарбоновых кислот, которые обладают повышенной термостойкостью; это выгодно отличает их от алифатических полиамидов [1–8]. Свойства арил-алифатических полиамидов зависят как от строения исходных веществ и их реакционной способности, так и от метода синтеза. Особый интерес вызывают способы поликонденсации диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот на поверхности раздела фаз и в растворителях амидного типа, позволяющие получать при низких температурах высокомолекулярные полиамиды, обладающие высокой теплостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами. Метод равновесной поликонденсации в этом случае не дает хороших результатов в связи со слабой основностью ароматических диаминов, не способных образовывать соли с дикарбоновыми кислотами. Нарушение эквимолекулярности соотношения в процессе реакции при высоких температурах, происходящее в результате побочных реакций, приводит к получению полиамидов сравнительно невысокого молекулярного веса. Этому способствует также высокая вязкость расплава продуктов реакции.

В данной работе описан синтез и свойства полиамидов на основе дихлорангидрида пробковой кислоты и ряда ароматических диаминов методами поликонденсации на границе раздела фаз и низкотемпературной поликонденсации в растворителе амидного типа. Полиамиды пробковой кислоты и ароматических диаминов почти не описаны.

Экспериментальная часть

В качестве исходных диаминов для получения полиамидов пробковой кислоты были выбраны двухъядерные ароматические первичные и вторичные диамины, содержащие алкильные заместители в ядре и при атоме азота. Характеристика исходных веществ приведена в табл. 1.

Таблица 1
Исходные вещества

Соединение	Мол. вес	Т. пл., °C		Т. кип., °C/мм
		литера- турные данные	найден- ная	
Дихлорангидрид пробковой кислоты	211	—	—	147/12
4,4'-Диаминодифенилметан	198	93	95	242/2
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилме- тан	226	155	155	—
4,4'-Диаминодифенилоксид	200	—	183	—
N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенил- метан	226	56	55	213/216/1
N,N'-Дизтил-4,4'-диаминодифенилме- тан	254	—	—	225–236
N,N'-Дизтил-4,4'-диамино-3,3'-диме- тилдифенилметан	282	93	97	265/2

Наряду с готовыми препаратами, подвергнутыми очистке, часть диаминов была синтезирована нами по разработанным ранее методикам [9].

Нами также был синтезирован дихлорангидрид пробковой кислоты воздействием PCl_5 на пробковую кислоту [10].

Поликонденсацию на поверхности раздела фаз проводили в реакционном сосуде, снабженном мешалкой, вращающейся со скоростью 4000 об/мин, при $20 \pm 2^\circ$ в течение 20 мин.

В реакционном сосуде образовывалась эмульсия путем интенсивного перемешивания водного раствора КОН и раствора диамина в органическом растворителе.

Основываясь на результатах ранее проведенных исследований [3, 4], получение полиамидов на границе раздела фаз осуществляли при концентрации первичных диаминов 0,05, вторичных 0,2 моль/л.

Продукты реакции представляли собой гели или эмульсии. По окончании реакции растворитель отгоняли с водяным паром, осадок полимера отфильтровывали и промывали теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции и отрицательной реакции на ион хлора. Для удаления непрореагировавших компонентов полимер промывали горячим ацетоном (в случае полимеров из первичных диаминов) и 30%-ным водным спиртом (в случае полимеров из вторичных диаминов).

Полимеры высушивали в вакууме до постоянного веса при $70-75^\circ$. Для изучения влияния среды на выход и вязкость полимеров реакцию проводили в присутствии КОН с концентрацией 1–4 моль/л или HCl с концентрацией 1–3 моль/л, либо в нейтральной среде. Для исследования влияния природы растворителей на вязкость и выход полимера были опробованы бензол, хлорбензол, хлороформ, CCl_4 , циклогексанон, *n*-гептан.

Реакцию поликонденсации в растворителе проводили в трехгорлой колбе, снабженной стеклянной мешалкой с затвором, термометром и капилляром, через который в колбу подавали аргон.

В качестве растворителя применяли диметилацетамид, предварительно высушенный над P_2O_5 и перегнанный.

Раствор диамина в диметилацетамиде помещали в колбу и охлаждали до -15° и при перемешивании добавляли раствор дихлорангидрида в диметилацетамиде. Перемешивание продолжали при -15° в течение 30 мин., после чего перемешивали еще 30 мин. при комнатной температуре.

Полимер осаждали из раствора дистиллированной водой, отфильтровывали, промывали теплой водой, а затем горячим хлороформом. Полимер высушивали в вакууме при 75° .

Для характеристики полученных полимеров определяли выход и удельную вязкость их растворов концентрацией 0,5 вес. % в концентрированной серной кислоте при 25° .

Обсуждение результатов

При изучении зависимости удельной вязкости растворов полиамидов от количества добавленных соляной кислоты или КОН было обнаружено, что наиболее высоковязкие полимеры из замещенных диаминов образуются при добавлении 2–4 молей КОН на моль диамина. Удельная вязкость у полимеров на основе 4,4'-диаминодифенилоксида с добавлением КОН изменилась незначительно. Оптимальные результаты при синтезе полиамидов из 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана получены в слабокислой среде (1 моль HCl на 1 моль диамина).

Максимальное значение вязкости полиамидов при синтезе в кислой среде было отмечено ранее [11, 13, 14].

В кислой среде ацилирование диамина и образование полимера происходит непосредственно на поверхности раздела фаз, так как соль диамина, находящаяся в водной фазе, нерастворима в органической фазе, а дихлорангидрид нерастворим в воде. При этом увеличение молекулярного веса происходит благодаря переводу диамина в форму хлоргидрата, очень хорошо растворимого в воде и находящегося в сильно диссоцииированном состоянии. Это обстоятельство способствует повышению скорости реакции поликонденсации и, следовательно, уменьшает роль побочных процессов, приводящих к прекращению роста цепи (в частности, гидролиз хлорангидрида). Избыток соляной кислоты понижает растворимость соли диамина в воде, подавляя ее гидролитическую диссоциацию, в то время как в реакцию ацилирования вступает лишь свободный амин, образующийся в результате гидролиза соли. Суммирующее влияние этих процессов по-разному сказывается в системах с различными диаминами.

В слабокислой среде (при добавлении KOH не более 2 молей на моль диамина) ацилирование диамина и образование полимера происходит в основном в органической фазе благодаря хорошей растворимости в ней свободного диамина и частично на поверхности раздела фаз. В этом случае диамин вследствие плохой растворимости в воде находится в водной фазе в виде суспензии, так как концентрация кислоты недостаточна для перевода его в соль, растворимую в воде [12].

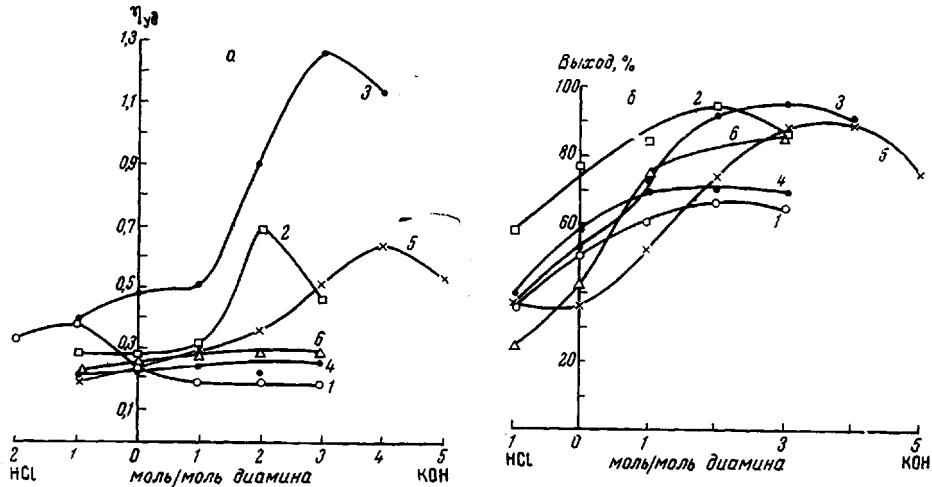
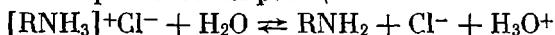


Рис. 1. Изменение удельной вязкости полиамидов (а) и их выхода (б) в зависимости от количества KOH или HCl

1 — 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан; 2 — N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан; 3 — N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан; 4 — 4,4'-диаминодифенилметан; 5 — N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан; 6 — 4,4'-диаминодифенилоксид

Полиамиды на основе замещенных диаминов с наибольшей удельной вязкостью образуются в присутствии 2–4 молей KOH на моль диамина, что превышает расчетное количество, необходимое для связывания выделяющегося в ходе реакции HCl.

Как указывалось выше, диамин образует соль, гидролизующуюся в воде, но гидролиз соли — равновесная реакция:



Поэтому в кислой среде реакционная смесь будет содержать обе формы диамина: активную RNH_2 , способную вступать в реакцию ацилирования, и неактивную $[\text{RNH}_3]^+\text{Cl}^-$. Прибавление щелочи будет сдвигать равновесие вправо, в сторону увеличения содержания активной формы диамина. Молекулярный вес полимера будет расти до тех пор, пока дальнейшее увеличение количества щелочи не приведет к повышению роли побочных реакций, главным образом гидролиза хлорангидрида, а следовательно, и к понижению молекулярного веса полимера.

Следует отметить также то, что для всех полиамидов максимальные выходы соответствуют оптимальным количествам добавляемого акцептора HCl и совпадают с максимумами на соответствующих кривых зависимости удельной вязкости растворов (рис. 1) от количества KOH.

Исключением является полиамид из 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана, для которого максимальный выход получен при добавлении 2 молей KOH на моль диамина.

Большое влияние на выход и свойства полимера оказывает природа органической фазы.

Для изучения влияния природы растворителя в качестве органической фазы были опробованы различные органические соединения.

Результаты исследования влияния природы органической фазы на выход и удельную вязкость растворов полимеров приведены в табл. 2.

В *n*-гептане образования полиамидов из вторичных диаминов не наблюдалось. Была определена растворимость исходных диаминов и полимеров на их основе в тех растворителях, в присутствии которых проходила поликонденсация. На основании полученных данных очевидно, что полимеры на основе первичных диаминов с максимальным молекулярным весом образуются в тех случаях, когда исходные диамины и полиамиды из них хорошо растворяются или набухают в данном растворителе. В случае плохой набухаемости полимеров их выделение в виде отдельной твердой фазы происходит при низких молекулярных весах.

Для полиамидов из вторичных диаминов такой закономерности не наблюдается. Для них наибольшее значение удельных вязкостей получено при применении бензола в качестве органической фазы.

При проведении поликонденсации первичных диаминов с дихлорангидридом пробковой кислоты в кислотно-акцепторном растворителе (диметилацетамиде) наблюдалось выпадение полимера из раствора. Выпадение полимера затрудняло перемешивание и реакция в гетерогенной среде замедлялась, что вызывало понижение молекулярного веса полимера. Выпадение полимера из раствора сопровождается сворачиванием полимерных цепей в клубки, что может привести к частичному экранированию концевых групп полимера и прекращению дальнейшего роста цепи [12, 13]. В связи с этим опробованы более разбавленные растворы с концентрацией диамина 0,4; 0,2; 0,1 и 0,05 моль/л. В этих случаях образовывались вязкие мутные растворы, из которых полимер осаждали дистиллированной водой.

Результаты опытов представлены в табл. 3.

Полиамиды на основе вторичных диаминов, полученные при проведении реакции в диметилакетамиде, имели более низкие удельные вязкости, чем полученные на поверхности раздела фаз.

Из результатов, приведенных

Таблица 2
Удельная вязкость и выход полимеров, полученных в различных органических растворителях при поликонденсации дихлорангидрида пробковой кислоты с диаминами на поверхности раздела фаз

Диамины	Растворитель										<i>n</i> -гептан
	Водимая добавка, моль/моль		Бензол		хлорбензол		хлороформ		CCl ₄		
	Концентрация диамина, моль/л	HCl	KOH	η _{уп}	выход, %	η _{уп}	выход, %	η _{уп}	выход, %	η _{уп}	выход, %
4,4'-Диаминодифенилметан	0,05	—	3	0,26	70	0,20	70	0,26	71	0,21	37
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	0,05	—	—	0,29	37	0,31	35	0,27	36	0,22	97
4,4'-Диаминодифенилоксид	0,05	—	3	0,3	85	0,3	63	0,27	82	0,24	33
4,4'-Ди-(N,N'-метиламино)-дифенилметан	0,20	—	3	1,25	98	0,7	93	0,38	63	0,24	98
4,4'-Ди-(N,N'-этиламино)-дифенилметан	0,20	—	4	0,63	91	0,37	93	0,18	89	0,41	90
4,4'-Ди-(N,N'-этоксамино)-3,3'-диметилдифенилметан	0,20	—	2	0,68	94	0,48	99	0,17	15	0,54	92

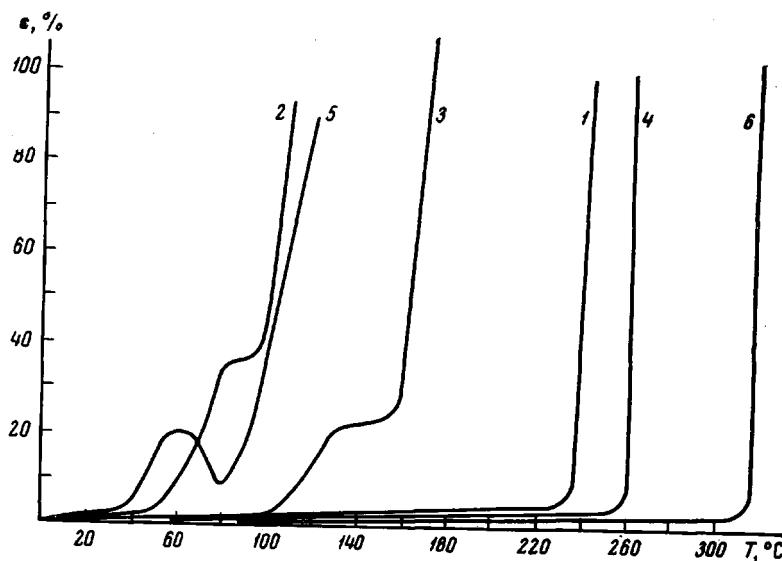


Рис. 2. Термомеханические кривые полиамидов. Обозначения кривых см. рис. 1

в табл. 3, видно, что удельная вязкость растворов и выход полимеров на основе первичных диаминов увеличиваются с уменьшением концентрации до 0,1 моль/л и падают при концентрации 0,05 моль/л.

Для исследования физико-механических свойств полученных полиамидов были сняты зависимости деформации полиамидов от температуры при скорости повышения температуры 2 град/мин и давлении 1 кГ/см² при периодическом приложении нагрузки (рис. 2) в течение 10 сек.

Термомеханические кривые для полиамидов на основе вторичных диаминов имеют два интервала нарастания деформации, что указывает на наличие высокоэластической области. У полиамида, полученного из 4,4'-ди-

(N,N'- этиламино)-дифенилметана, наблюдается уменьшение деформации в области, близкой ко второму интервалу нарастания деформации, что можно объяснить повышением упорядоченности полимера в области температур, близких к температуре плавления.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что полиамиды, полученные из первичных диаминов, имеют более упорядоченную структуру, чем полиамиды из вторичных диаминов.

У полиамидов, полученных из первичных диаминов, на термомеханических кривых наблюдается один интервал нарастания деформации.

Нами были определены температуры плавления полиамидов в капилляре (табл. 4). Температура плавления полиамидов резко понижалась при переходе от полиамидов из первичных диаминов к полиамидам из вторичных диаминов примерно с той же закономерностью, как это наблюдалось ранее для других полиамидов [14–16]. Исключение состав-

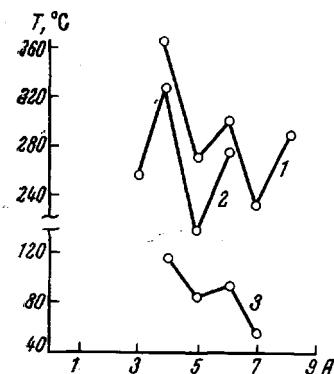


Рис. 3. Изменение температуры плавления полиамидов на основе ароматических диаминов в зависимости от количества CH₂-групп в дикарбоновой кислоте (A):

1 — 4,4'-диаминодифенилметан;
2 — N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан; 3 — N,N'-(диизопропил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан

Таблица 3

Удельная вязкость и выход полиамидов, полученных из дихлорангидрида пробковой кислоты и ароматических диаминов в диметилацетамиде

Диамины	Концентрация, моль/л	$\eta_{уд}$	Выход, %	Диамины	Концентрация, моль/л	$\eta_{уд}$	Выход, %
4,4'-Диаминодифенилметан	0,6	0,18	70	4,4'-Диаминодифенилоксид	0,6	0,45	92
	0,4	0,20	77		0,4	0,47	93
	0,2	0,22	81		0,2	0,52	93
	0,1	0,23	86		0,1	0,54	94
	0,05	0,19	70		0,05	0,47	81
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	0,6	0,39	78	4,4'-Ди-(N,N'-этиламино)-3,3'-диметилдифенилметан	0,2	0,22	98
	0,4	0,42	84		0,2	0,31	97
	0,2	0,45	90		0,2	0,26	93
	0,1	0,46	93		0,1	0,47	91
	0,05	0,31	85		0,05	0,47	81

Таблица 4

Температуры плавления полиамидов пробковой кислоты

Диамины	Т. пл., °С	$\eta_{уд}$	Диамины	Т. пл., °С	$\eta_{уд}$
4,4'-Диаминодифенилметан	296—299	0,26	4,4'-Ди-(N,N'-метиламино)-дифенилметан	160—170	1,4
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	268—270	0,47	4,4'-Ди-(N,N'-этиламино)-дифенилметан	90	0,23
4,4'-Диаминодифенилоксид	335—340	0,55	4,4'-Ди-(N,N'-этиламино)-3,3'-диметилдифенилметан	80	0,23

Таблица 5

Растворимость полиамидов пробковой кислоты *

Растворитель	Исходные диамины		Растворитель	Исходные диамины	
	4,4'-ди-(N,N'-метиламино)-дифенилметан	4,4'-ди-(N,N'-этиламино)-дифенилметан		4,4'-ди-(N,N'-метиламино)-дифенилметан	4,4'-ди-(N,N'-этиламино)-3,3'-диметилдифенилметан
Бензол	р	р	Серный эфир	н	н
Хлорбензол	р	р	Ксилол	н	чр
Хлороформ	р	р	Ацетон	н	р
CCl ₄	н	чр	Спирт этиловый	р	р
n-Гептан	н	чр	Циклогексанон	р	р
Диметилформамид	р	р	Уксусная кислота	р	р

* р — растворим, н — нерастворим, чр — частично растворим.

Таблица 6

Потеря веса (%) полиамида пробковой кислоты при нагревании их на воздухе

Диамин	Температура, °С							
	150	200	250	300	350	400	450	500
4,4'-Диаминодифенилметан	3	3,5	4	4,5	9,8	22,5	49	85
4,4'-Диамино-3,3'-диметил-дифенилметан	2,5	2,5	2,5	3	7	15	41	81,5
4,4'-Диамино-3,3'-диметил-дифенилметан	1	1,5	2	2,5	5	15	45	82,5
4,4'-Ди-(N,N'-метиламино)-дифенилметан	2	4	4	4,5	11	22,5	63	91
4,4'-Ди-(N,N'-этиламино)-дифенилметан	2	2,5	3	3,5	15	37,5	68	92
4,4'-Ди-(N,N'-этиламино)-3,3'-диметилдифенилметан	2	2	2,5	3	10	25	67	92

ляет полиамид из 4,4'-ди-(N,N'-метиламино)-дифенилметана, что может быть объяснено его более высоким молекулярным весом по сравнению с полиамидаами, полученными из других вторичных диаминов.

При исследовании растворимости полиамидов на основе дихлорангидрида пробковой кислоты (табл. 5) было установлено, что полиамиды из первичных диаминов растворимы только в концентрированной H_2SO_4 и горячем крезоле, тогда как полиамиды из вторичных диаминов растворимы в большинстве органических растворителей.

Сопоставление температур плавления синтезированных полиамидов пробковой кислоты с температурами плавления полиамидов других кислот, полученных из одних и тех же диаминов, показало, что и в этом случае соблюдается «правило четности» [2, 3, 4, 9, 14–18] (рис. 3).

Для характеристики термической устойчивости полиамидов нами были определены потери веса на дериватографе при скорости нагрева 5 град/мин на воздухе (табл. 6). Все синтезированные полиамиды пробковой кислоты начинали заметно разрушаться только при 350°.

Выводы

1. Синтезированы полиамиды на основе дихлорангидрида пробковой кислоты и двухъядерных ароматических диаминов поликонденсацией на поверхности раздела фаз и поликонденсацией в растворе.

2. Изучено влияние среды и природы органической фазы на вязкость и выход полиамидов при получении их методом поликонденсации на поверхности раздела фаз.

3. Показано, что при уменьшении концентрации исходных реагентов до 0,05 моль/л при поликонденсации в растворе в диметилацетамиде выход и вязкость полимеров на основе первичных диаминов возрастают.

4. Изучены физико-химические свойства полученных диаминов. Показано, что полиамиды из вторичных диаминов аморфны и способны переходить в высокоэластическое состояние, в то время как полиамиды из первичных диаминов имеют более упорядоченную структуру и не обладают высокоэластичностью.

5. Показано, что растворимость полиамидов зависит от их строения. Полиамиды из первичных диаминов растворимы только в концентрированной H_2SO_4 и горячем крезоле, а полиамиды на основе вторичных диаминов растворимы в большинстве органических растворителей.

6. Показано, что деструкция полиамидов происходит при их нагревании на воздухе выше 350°.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Е. М. Мордкович, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 28, 197, 1954.
2. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Ж. органич. химии, 26, 548, 1956.
3. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Г. К. Генкина, Л. Б. Дынина, Высокомолек. соед., 3, 1524, 1961.
4. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960; 3, 1528, 1961.
5. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 1, 495, 1959.
6. D. D. Coffman, C. F. Bechet, D. Peterson, J. Polymer Sci., 2, 306, 1947.
7. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609, 1948.
8. E. F. Calston, F. G. Zum, Industr. and Engng Chem., 49, 1239, 1957.
9. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.
10. Beilstein, 1913, № 1787, 13, 263.
11. И. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаум, Е. И. Нестерова, Высокомолек. соед., A10, 1845, 1968.
12. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
13. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
14. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов, Научн. докл. высш. школы, 1959, № 1, 1959.
15. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскаров, Р. П. Костина, Ж. общ. химии, 29, 672, 1959.
16. О. Я. Федотова, Мао Бинь-циуань, Высокомолек. соед., 2, 952, 1960.
17. О. Я. Федотова, С. А. Закоцников, Пласт. массы, 1960, № 5, 64.
18. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, С. А. Закоцников, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 29, 63, 1959.

POLYAMIDES ON THE BASIS OF DICHLORIDE OF CORK-ACID AND AROMATIC DIAMINES

O. Ya. Fedotova, [H. S. Kolesnikov], V. I. Gorokhov, T. M. Balaevskaya

Summary

Series of polyamides based on dichloride of cork-acid and aromatic binuclei diamines have been synthesized. Effect of medium and organic phase on yield and viscosity of the polymers has been studied. The polyamides are stable in air up to 350°C.
