

УДК 541.64 : 542.952 / 954

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В РАСТВОРЕ

B. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Л. М. Горелик

Каталитические поликонденсационные процессы достаточно широко известны в области синтеза полимеров. Однако, если ранее катализаторы применялись для ускорения обратимых реакций поликонденсации [1] (особенно при поликонденсации в расплаве), то в настоящее время их стали применять при синтезе полимеров путем необратимых процессов, протекающих при низкой температуре (0—20°). К таким процессам можно отнести: синтез полиуретанов из диолов и диизоцианатов [2], полимерификацию в присутствии третичных аминов и пиридина [3], а также описанный нами ранее [4] случай полиамидирования с участием дифторангидридов в присутствии карбоновых кислот.

Роль катализатора в реальных поликонденсационных системах не ограничивается лишь ускорением основной реакции наращивания полимерной цепи, но может проявляться и по-другому: катализатор способен влиять на скорость побочных реакций, изменять состав реакционной среды, ее растворяющую способность и т. д.

Для выяснения особенностей каталитической поликонденсации нами были исследованы некоторые закономерности каталитического синтеза полиамидов из дифторангидрида изофталевой кислоты (ФАИК) и ряда диаминов: *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА); 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАФЭ); 3,3'-диаминодифенилсульфона (ДАФС); в среде диметилакетамида (ДМАА); диметилсульфоксида (ДМСО) и N-метил- α -пирролидона (МП). Известно, что указанные выше диамины (*m*-ФДА, ДАФЭ и ДАФС) в ряде реакций проявляют различную реакционную способность [5], и получаемые из них полимеры имеют различную растворимость и различную склонность к упорядочению структуры при синтезе полимеров в растворителях амидного типа и ДМСО. Следовательно, применение этих диаминов в качестве мономеров для синтеза полиамидов позволит наиболее полно выявить закономерности поликонденсации, связанные с влиянием перечисленных выше факторов.

Результаты опытов и их обсуждение

Влияние реакционной способности диаминов. Из рис. 1 следует, что как в случае некatalитического процесса, так и в случае процесса, катализируемого уксусной кислотой, использованные для синтеза диамины по убыванию реакционной способности можно расположить в следующий ряд: ДАФЭ > *m*-ФДА > ДАФС. Аналогичная же картина наблюдается и в случае применения в качестве растворителей для синтеза ДМАА и МП. Во всех использованных нами растворителях при получении различных полиамидов наблюдается интенсивный катализ реакций уксусной кислотой. Однако следует отметить, что в случае применения для поликонденсации диаминов с низкой реакционной способ-

ностью (ДАФС) достаточно интенсивный катализ происходит лишь при высоких концентрациях мономеров и катализатора в системе (рис. 1, б, кривые 3 и 3'). Полимеры из диаминов, имеющих высокую реакционную способность (ДАФЭ), могут быть синтезированы с достаточно высоким молекулярным весом даже в случае некatalитического процесса (рис. 1, а, кривая 1).

Таким образом, молекулярный вес полимеров, получаемых из ФАИК как по каталитическому, так и по некаталитическому методам синтеза,

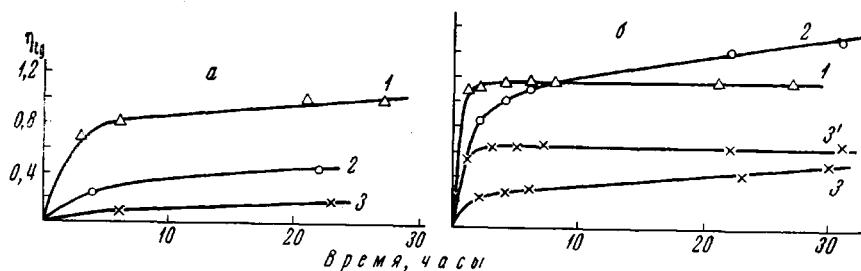


Рис. 1. Зависимость логарифмической вязкости полиамидов от продолжительности синтеза в среде ДМСО. Полимеры получены из ФАИК и следующих диаминов:

а: 1 — ДАФЭ; 2 — *m*-ФДА; 3 — ДАФС, процесс некаталитический; б — катализатор CH_3COOH , 1 моль/л: 1 — ДАФЭ; 2 — *m*-ФДА; 3 — ДАФС; 3' — ДАФС, CH_3COOH , 5 моль/л, концентрация мономера 1 моль/л

в большой степени зависит от реакционной способности применяемого диамина.

С реакционной способностью диамина связана также возможность синтеза полимера в среде влажного растворителя (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что в случае применения диамина с высокой реакционной способностью (ДАФЭ) понижение вязкости полимера начинается при более высокой влажности растворителя, чем при применении менее реакционноспособных диаминов (*m*-ФДА, ДАФС).

Таблица 1

Влияние воды на некоторые параметры каталитического полипамидирования в системе DMAA — вода *

Полимер	Содержание воды в DMAA (%), при котором начинается			
	понижение вязкости полимера при синтезе из		выпадение полимера из раствора при синтезе из	
	ФАИК	ХАИК	ФАИК	ХАИК
Полидифенилоксид-4,4'-изофтальамид	7	< 1	7—8	—
Поли- <i>m</i> -фениленизофтальамид	3	< 1	7—10	—
Полидифенилсульфон-3,3'-изофталамид	< 1	< 1	> 15	—

* Катализатор CH_3COOH , концентрация катализатора 1,0 моль/л.

При синтезе полимеров из ФАИК одной из причин понижения молекулярного веса (вязкости) полиамидов при увеличении влажности растворителя является выпадение полимера из раствора в осадок при определенной концентрации воды в реакционной системе. Действительно, при синтезе полимера из ДАФЭ понижение вязкости полимера и выпадение его из раствора при синтезе начинается примерно при одной и той же концентрации воды в системе (табл. 1). Однако при синтезе полимера из ДАФС понижение вязкости начинается при значительно более низкой концентрации воды, чем выпадение полимера из раствора. Следовательно,

другой причиной понижения вязкости полимера является увеличение доли реакции гидролиза галоидангидрида за счет понижения скорости основной реакции.

Следует отметить, что и в данном случае (табл. 1) расположение исследованных диаминов по реакционной способности в ряд, приведенный выше, хорошо подтверждается.

Высокая реакционная способность дихлорангидридов (и следовательно высокая скорость гидролиза их) не позволяет получать высокомолеку-

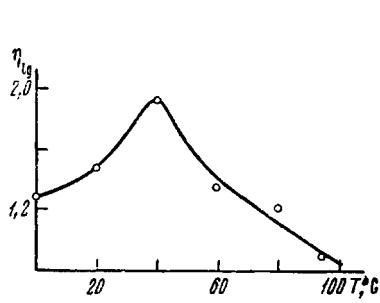


Рис. 2

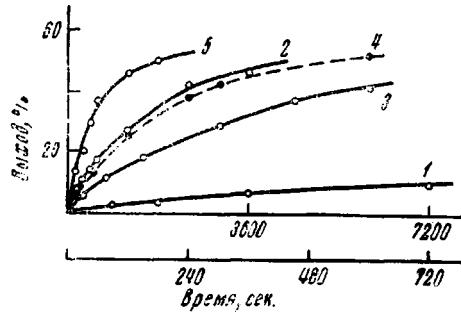


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифмической вязкости поли-*m*-фениленизофталамида от температуры синтеза в среде МП

Рис. 3. Кинетические кривые ацилирования анилина ($a = 0,05$ моль/л) ФАИК ($b = 0,025$ моль/л) в ДМАА при различных концентрациях уксусной кислоты (моль/л):

1 — 0,0; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,10; 5 — 0,25. Для кривых 1 и 2 значения по оси абсцисс отложены сверху

лярные полиамиды в среде влажного ДМАА (более 0,05% H_2O), так как в этом случае понижение вязкости полимера начинается при низкой концентрации воды в системе (табл. 1).

Таким образом, возможность применения влажных растворителей для синтеза полимеров определяется соотношением скоростей основной (полиамидирование) и побочной (гидролиз галоидангидридов) реакций, которые зависят от реакционной способности как диамина, так и галоидангидрида.

Влияние температуры синтеза. Следует остановиться на одной из особенностей реакции каталитической поликонденсации с участием ФАИК, связанной с его более низкой реакционной способностью в сравнении с хлорангидридами. Известно, что оптимальная температура синтеза полиамидов из дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК) в растворителях амидного типа лежит в области 0° [6]. Это связано с высокой реакционной способностью ХАИК, приводящей при повышении температуры к интенсивному протеканию побочных процессов и понижению молекулярного веса синтезируемых полимеров. Иная картина наблюдается при каталитическом полиамидировании с участием ФАИК. На рис. 2 приведены результаты исследований по синтезу поли-*m*-фениленизофталамида в среде МП при различных температурах.

Из данных рис. 2 следует, что оптимальная температура при синтезе полиамидов из ФАИК в растворе МП лежит в области 40°. В связи с этим все синтезы с участием ФАИК проводили в дальнейшем без охлаждения, при комнатной температуре. Сдвиг максимума на кривой рис. 2 (в сравнении с синтезами полимеров из ХАИК) в сторону более высоких температур связан, по-видимому, с увеличением скорости основной реакции при повышении температуры и с уменьшением доли побочных процессов за счет низкой реакционной способности ФАИК.

Оценка констант скоростей некаталитического и каталитического процессов. Большое значение для выяснения

влияния различных факторов на процесс поликонденсации имеет изучение кинетических закономерностей поликонденсации. Однако получение количественных данных по кинетике полиамидирования сильно затруднено вследствие того, что процессы поликонденсации диаминов с дигалоидангидридами в растворителях амидного типа представляют сложную систему. В связи с этим оценку констант скоростей некatalитического и каталитического процессов производили, исследуя модельную реакцию. В качестве такой реакции брали ацилирование анилина ФАИК в среде ДМАА. Поскольку в реакции принимает участие бифункциональное соединение (ФАИК), реакционная способность функциональных групп которого, по-видимому, различна, мы ограничились изучением кинетики ацилирования анилина первой группой ФАИК. Реакция усложняется еще и тем, что образующийся в ходе реакции фторгидрат анилина ацилируется в бензоле со скоростью, соизмеримой со скоростью ацилирования анилина — основания [7]. По изложенным выше причинам, расчет константы скорости производили по начальной скорости реакции. Начальную скорость реакции определяли, пользуясь описанным ранее приемом [7] с применением метода наименьших квадратов [8].

По кинетическим кривым рис. 3 были рассчитаны суммарные константы скорости реакций (табл. 2).

Расчет константы скорости собственно-катализитической реакции производили следующим образом. Суммарная константа скорости K_c может быть выражена уравнением

$$K_c = k_0 + k_k m, \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости некатализитической реакции, k_k — константа скорости собственно катализитической реакции, m — концентрация катализатора. Численное значение константы k_k , рассчитанное по уравнению (1), приведено в табл. 2.

Таким образом, уксусная кислота является эффективным катализатором реакции ацилирования анилина ФАИК в среде ДМАА. Следует, отметить, что в отличие от ацилирования анилина бензоилгалогенидами в среде инертных растворителей зависимость K_c от m при ацилировании анилина ФАИК в среде ДМАА выражается прямой линией (рис. 4, кривая 1). Нелинейная зависимость K_c от m в среде инертных растворителей (рис. 4, кривая 2) объясняется существованием уксусной кислоты в растворе в виде мономерной и димерной (кольцевые димеры) форм [9]. Катализическим же эффектом обладает лишь мономерная форма кислоты [9]. По-видимому, при применении в качестве растворителя ДМАА происходит разрыв водородных связей в кольцевых димерах уксусной кислоты за счет взаимодействия ее с растворите-

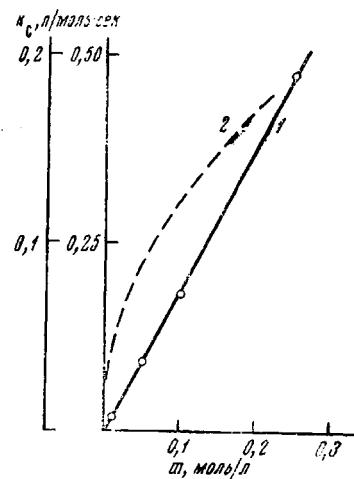


Рис. 4. Зависимость суммарной константы скорости K_c от концентрации уксусной кислоты m при ацилировании анилина:
1 — ФАИК в ДМАА, 2 — бензоилхлоридом в бензоле по литературным данным [9]. Для кривой 2 значения по оси ординат отложены справа

Таблица 2

K_c и k_k скорости ацилирования анилина ФАИК при различных концентрациях уксусной кислоты

m , моль/л	K_c л/моль·сек	k_k $\text{л}^2/\text{моль}^2\text{сек}$
0,00	0,0004	—
0,01	0,0082	0,780
0,05	0,0380	0,752
0,10	0,0741	0,737
0,25	0,1910	0,763

$$k_{kp} = 0,758 \pm 0,022$$

ных растворителей зависит от m при ацилировании анилина ФАИК в среде ДМАА выражается прямой линией (рис. 4, кривая 1). Нелинейная зависимость K_c от m в среде инертных растворителей (рис. 4, кривая 2) объясняется существованием уксусной кислоты в растворе в виде мономерной и димерной (кольцевые димеры) форм [9]. Катализическим же эффектом обладает лишь мономерная форма кислоты [9]. По-видимому, при применении в качестве растворителя ДМАА происходит разрыв водородных связей в кольцевых димерах уксусной кислоты за счет взаимодействия ее с растворите-

лем. Подтверждением указанного предположения служит ряд фактов. При определенном содержании в растворе ряда кислородсодержащих растворителей (диоксан, ацетон) происходит разрыв кольцевых димеров уксусной кислоты в результате образования водородных связей с растворителем [10]. Известна также способность карбоновых кислот к образованию водородных связей с растворителями амидного типа [11].

По этой причине, по-видимому, в растворе DMAA происходит распад кольцевой димерной формы уксусной кислоты, что и приводит к сущес-

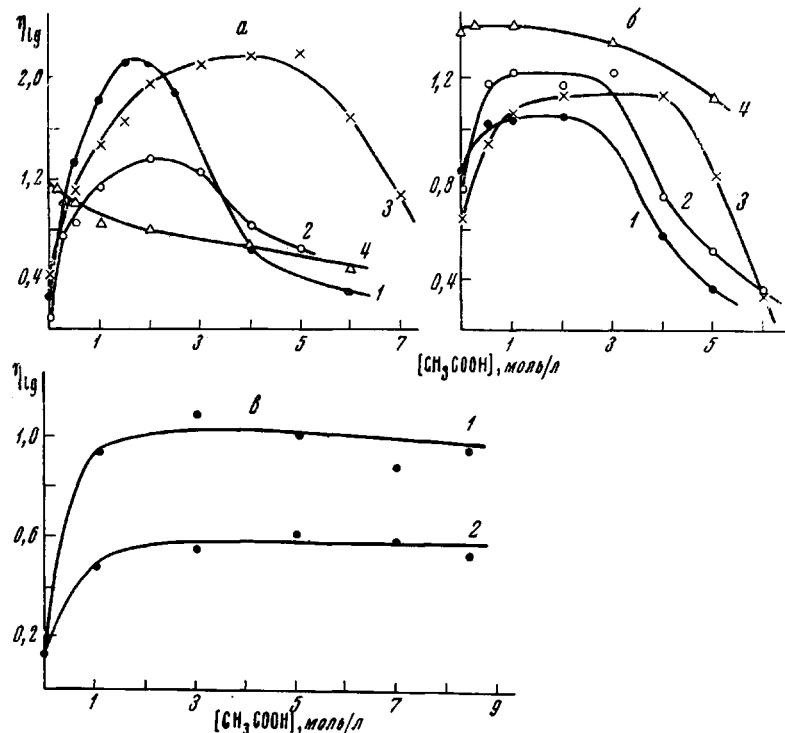


Рис. 5. Зависимость логарифмической вязкости полиамидов от концентрации CH_3COOH . Полимеры получены из ФАИК и *m*-ФДА (а), ДАФЭ (б), ДАФС (в) в среде:

1 — DMAA; 2 — ДМСО; 3 — МП; 4 — из ХАИК в DMAA

вованию полученной выше прямолинейной зависимости суммарной константы скорости от концентрации уксусной кислоты.

Влияние природы растворителя. Ранее было показано [4], что для катализитического процесса наиболее характерной является зависимость логарифмической вязкости полимера от количества катализатора. При исследовании влияния природы растворителя на закономерности катализитического полиамидирования с участием ФАИК нами было замечено значительное расширение максимума на кривой зависимости логарифмической вязкости полимера от концентрации катализатора при использовании в качестве растворителя МП. Действительно, при сравнении кривых, приведенных на рис. 5, а и б, можно видеть, что кривые 3 имеют более широкий максимум, что особенно ярко проявляется при синтезе полиамида из *m*-ФДА (рис. 5, а). Расширение максимума на кривых 3 в сторону более высоких концентраций катализатора объясняется, очевидно, более высокой растворяющей способностью МП и смесей его с уксусной кислотой в сравнении с DMAA и ДМСО и их смесями с CH_3COOH . Это подтверждается также тем фактом, что выпадение полимера из

раствора во время синтеза начинается в МП при большей концентрации катализатора, чем в растворе ДМАА и ДМСО, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для двух ароматических полиамидов растворители по растворяющей способности располагаются в ряд $\text{ДМАА} \leqslant \text{ДМСО} < \text{МП}$.

С природой растворителя связана не только ширина максимума на кривой логарифмическая вязкость — концентрация катализатора, но также и его величина. Из сравнения кривых, приведенных на рис. 5, *a* и *б*,

Таблица 3

Некоторые параметры каталитического синтеза ароматических полиамидов из ФАИК в различных растворителях

Раство- ритель	Поли- <i>m</i> -фенилизо- фталамид		Полидифенилоксид-4,4'- изофталамид		Полидифенилсульфон- 3,3'-изофталамид	
	концентрация CH_3COOH , моль/л					
	в точках максимума (рис. 5, <i>a</i>)	при выпаде- нии полимера	в точках максимума (рис. 5, <i>б</i>)	при выпаде- нии полимера	в точках максимума (рис. 5, <i>в</i>)	при выпаде- нии полимера
ДМАА	1,5—2,0	3,0	1,5	3,0—4,0	—	7,0
ДМСО	2,0	3,0—4,0	1,5—2,0	3,0—4,0	—	7,0
МП	3,5—4,0	5,0—6,0	2,5—3,0	5,0	—	—

следует, что ряд полимеров, синтезированных в среде ДМСО, имеет более низкое значение молекулярного веса (логарифмической вязкости), чем полимеры, полученные в среде ДМАА и МП. Очевидно, что, несмотря на каталитическое проведение полиамидирования, побочные процессы взаимодействия ФАИК с растворителями более интенсивно протекают в случае применения ДМСО. Это, в свою очередь, ведет к нарушению эквимолекулярного соотношения функциональных групп мономеров и понижению молекулярного веса синтезируемых полимеров. Следует, однако, отметить, что, несмотря на это, проведение синтеза в ДМСО приводит к получению полимеров с достаточно высоким молекулярным весом.

Интересная картина наблюдается при синтезе полимера из ФАИК и ДАФЭ. В этом случае (рис. 5, *б*) величина максимума логарифмической вязкости полимера, синтезированного во всех растворителях, примерно одинакова. По-видимому, это может быть объяснено более высокой реакционной способностью ДАФЭ в сравнении с *m*-ФДА и ДАФС. Увеличение реакционной способности диамина приводит к возрастанию скорости основной реакции; доля побочных процессов взаимодействия дигалоидангидрида с растворителем при этом понижается, что приводит, в свою очередь, к более полному завершению реакции полиамидирования.

Таким образом, увеличение скорости основной реакции за счет повышения реакционной способности диамина нивелирует различие в скоростях побочных процессов взаимодействия дигалоидангидридов с различными растворителями. Очевидно, по той же самой причине полиамид из ХАИК и ДАФЭ получается в ДМАА с несколько более высокой логарифмической вязкостью (рис. 5, *б*, кривая 4), чем полиамид из ФАИК в тех же условиях.

С целью уменьшения интенсивности побочных процессов за счет увеличения скорости основной реакции интересно было исследовать возможность каталитического полиамидирования с участием дихлорангидридов карбоновых кислот. Опыты, однако, показали (рис. 5, *а* и *б*, кривые 4), что применение в этом случае уксусной кислоты в качестве катализатора не приводит к увеличению молекулярного веса синтезируемых полимеров. Более того, при увеличении концентрации уксусной кислоты в си-

стеме происходит некоторое понижение молекулярного веса (логарифмической вязкости) полимера, характер и величина которого зависят от природы синтезируемого полиамида (рис. 5, а и б).

Понижение вязкости полиамидов наблюдалось и ранее [12] при синтезе поли-*m*-фениленизофталамида в смесях ДМАА с инертными растворителями. Однако причины этого снижения в настоящее время окончательно не установлены.

Таким образом, катализ реакции полiamидирования уксусной кислотой при получении полимеров из ХАИК не эффективен. Следует отметить также, что при синтезе полимеров из ХАИК не наблюдалось их выпадения из раствора при тех концентрациях уксусной кислоты, которые приводили в случае использования ФАИК к выпадению полимера из раствора.

Причина этого явления заключается, по-видимому, в следующем. При получении полiamидов из ХАИК в ходе реакции выделяется хлористый водород, добавки которого к ДМАА приводят к возрастанию растворяющей способности последнего по отношению к полимеру [13]. Выделяющийся же при получении полимера из ФАИК фтористый водород, вероятно, либо не обладает способностью в смеси с ДМАА увеличивать его растворяющую способность, либо эта функция у фтористого водорода выражена гораздо слабее, чем у хлористого.

Влияние природы синтезируемого полимера. Большое влияние на характер зависимости молекулярного веса полимеров от концентрации катализатора при синтезе полимеров из ФАИК оказывает природа получаемого полимера. Так, при получении полiamидов из *m*-ФДА и ДАФЭ во всех исследованных нами растворителях наблюдается довольно резкое понижение молекулярного веса полимеров при определенных концентрациях катализатора в реакционной системе (рис. 5). В случае же синтеза полiamидов из ДАФС даже при значительно более высоких концентрациях катализатора падения молекулярного веса не наблюдается (рис. 5, в). Это происходит, по-видимому, по нескольким причинам. Одной из них является лучшая растворимость полимера, полученного из ФАИК и ДАФС в сравнении с полимерами из *m*-ФДА и ДАФЭ в смесях ДМАА и ДМСО с уксусной кислотой (табл. 3). Однако даже при выпадении полимера из раствора (при синтезе полидифенилсульфон-3,3'-изофталамида) не происходит понижения его молекулярного веса (рис. 5, в). Это, вероятно, объясняется следующим. Как было показано выше, при обсуждении результатов исследования кинетики ацилирования анилина ФАИК, при увеличении концентрации катализатора в системе возрастает скорость реакции амидирования.

При достаточно большой концентрации катализатора скорость реакции полiamидирования может быть выше скорости выпадения полимера в осадок. Реакция роста полимерной цепи заканчивается в этом случае раньше процесса выпадения полимера, результатом чего и является отсутствие понижения молекулярного веса (вязкости) полимера при выпадении его из раствора при синтезе.

Влияние кристаллизации полимеров. Другой причиной отсутствия понижения молекулярного веса полимера (рис. 5, в) при выпадении его из раствора во время синтеза является, по-видимому, различная склонность синтезированных полiamидов к упорядочению структуры. Из данных рентгеноструктурного анализа, приведенных на рис. 6, а и б, следует, что структура полiamидов, синтезированных в ДМАА из *m*-ФДА и ДАФЭ, зависит от условий синтеза. Полимеры, выпавшие из раствора при синтезе, имеют более упорядоченную структуру в сравнении с полимерами, не выпадающими из раствора до завершения синтеза и выделенными быстрым осаждением. Причем упорядоченность структуры полимеров, выпавших из раствора при синтезе, возрастает с увеличением концентрации уксусной кислоты в системе (рис. 6, а и б). При синтезе же

полимера из ДАФС в ДМАА его структура остается неизменной (аморфной) как в случае сохранения полиамида в растворе до завершения синтеза, так и в случае выпадения его из раствора при синтезе (рис. 6, в). Это приводит к характерной зависимости вязкости полимера от количества катализатора (рис. 5, в).

По-видимому, выпадение полимера, сопровождающееся упорядочением его структуры, является причиной обрыва реакции роста полимерной цепи. При синтезе же полиамидов, не склонных к упорядочению струк-

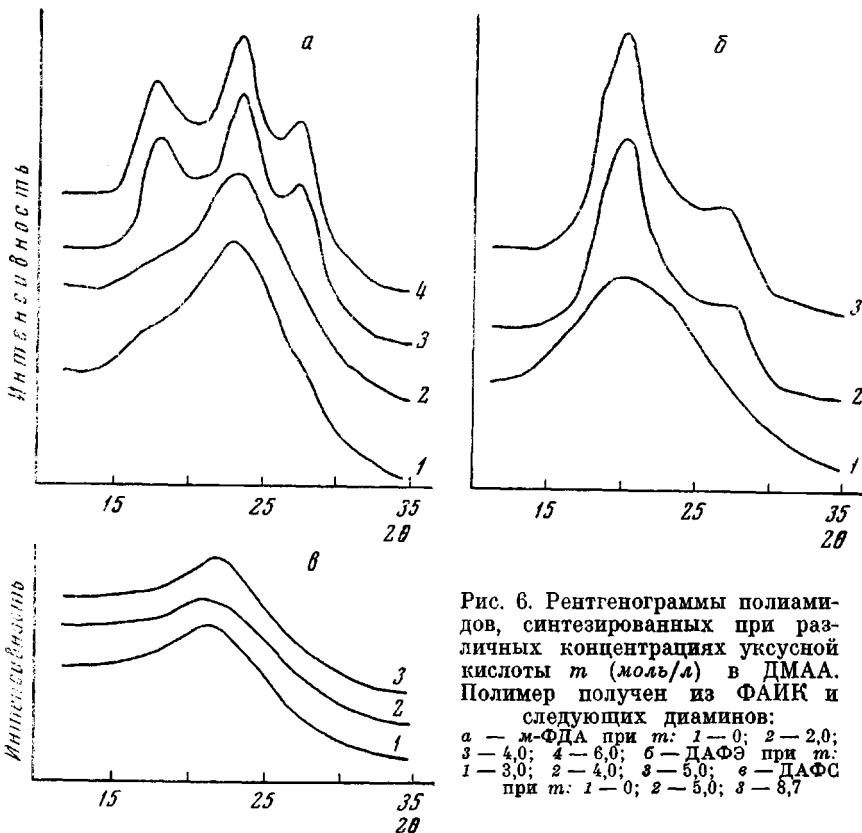


Рис. 6. Рентгенограммы полиамидов, синтезированных при различных концентрациях уксусной кислоты m (моль/л) в ДМАА. Полимер получен из ФАИК и следующих диаминов:
а — м-ФДА при m : 1 — 0; 2 — 2,0;
3 — 4,0; 4 — 6,0; б — ДАФЭ при m :
1 — 3,0; 2 — 4,0; 3 — 5,0; в — ДАФС
при m : 1 — 0; 2 — 5,0; 3 — 8,7

туры, выпавший полимер, вероятно, сохраняет способность к росту цепи. Отметим, что аналогичная зависимость получена и в случае использования в качестве растворителей МП и ДМСО с той лишь разницей, что при применении МП упорядочение структуры начинается при более высоких концентрациях катализатора в реакционной системе.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и растворители. Для синтезов мы применяли м-ФДА — основание (ч.д.а., ГОСТ 5826-51, т. пл. 62—63°), ДАФЭ (ч.д.а., МРТУ 6-09, № 2665-65, т. пл. 186°), ДАФС — основание. Все диамины применяли без дополнительной очистки.

ФАИК синтезировали и очищали по известной методике [14], т. пл. —40,3°; ХАИК (ТУ № БУ-X-102-68, т. пл. 43,6°) применяли без дополнительной очистки; анилин квалификации ч. (ГОСТ 5319-51, т. кип. 183—185°) очищали многократной перегонкой при атмосферном давлении над цинковой пылью, после чего подвергали двукратной перегонке в вакууме; уксусную кислоту «ледяную», квалификация х.ч. (ГОСТ 61-51) очищали по методике [15], т. зам. 16,5°.

Бромат калия (ч.д.а.), бромистый калий (ч.д.а.), иодистый калий (ч.), соляную кислоту (ч.ч.) и водорасторимый крахмал применяли без дополнительной очистки.

ДМАА — импортный, производства фирмы «Дюпон», т. кип. 165,5°; ДМСО квалификации ч., МП — технический подвергали двукратной перегонке в вакууме. Влаж-

ность очищенных таким способом растворителей не превышала 0,05% (по Фишеру). Бензол, квалификации ч.д.а., перегоняли при атмосферном давлении над фосфорным ангидрилом, т. кип. 80,1°, влажность не более 0,01% (по Фишеру).

Методика синтеза полимеров. Синтез полимеров проводили по методике, описанной ранее [4]. Различие в условиях синтеза заключалось в том, что все синтезы с участием ФАИК проводили при комнатной температуре (20–22°), в то время как синтезы с ХАИК — при охлаждении реакционной массы (хлористый натрий со льдом). Продолжительность синтезов с участием ФАИК составляла 6 час. (кроме синтезов с ДАФС, где она составляла 22 часа), с участием ХАИК — 1 час. Все синтезы, за исключением специально оговоренных, проводили при концентрации исходного мономера 0,5 моль/л. Выпадение полимера отмечали визуально по помутнению реакционного сиропа. Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС 50-ИМ (фильтрованное никелем $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Методика кинетических измерений. Реакцию ацилирования анилина ФАИК проводили в плоскодонной колбе на 100 мл при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Постоянный объем (10 см³) раствора анилина (концентрация анилина $c = 0,05$ моль/л) и катализатора (в случае каталитического ацилирования) в ДМАА заливали в реакционную колбу и термостатировали в течение 10 мин. при 25°. Затем быстро (выдавливание грушей из пипетки) вводили 0,2 мл раствора ФАИК в бензоле определенной концентрации и засекали время начала реакции по секундомеру. Таким образом, применяемый для исследования кинетики ацилирования ДМАА содержал 2% (по объему) бензола. Реакцию продолжали необходимое время, в зависимости от предполагаемого выхода, концентрации катализатора и исходных веществ. Для остановки реакции добавляли 25 мл 19%-ного водного раствора соляной кислоты, которая мгновенно связывала свободный анилин в нереакционноспособный в данных условиях хлоргидрат. Затем содержимое колбы разбавляли еще 20 мл воды и определяли количество не вступившего в реакцию анилина (по которому рассчитывали выход продукта реакции) по бромометрической методике с использованием обратного титрования [16].

Выводы

1. Исследовано влияние реакционной способности диаминов и температуры синтеза на молекулярный вес (вязкость) ряда полиамидов. Установлено, что увеличение реакционной способности диамина (при синтезе полимеров из дифторангидрида изофталевой кислоты) позволяет синтезировать высокомолекулярные полиамиды по некatalитическому методу синтеза. Установлена связь реакционной способности диамина с допустимым содержанием воды при синтезе полиамидов в системе диметилацетамид — вода.

2. Исследована катализическая низкотемпературная поликонденсация в растворе N-метил- α -пирролидона, диметилацетамида и диметилсульфоксида. Показано, что величина и положение максимума на кривой зависимости вязкости полимера от количества катализатора (уксусная кислота) определяется природой растворителя и полимера. Увеличение растворяющей способности растворителя и растворимости полимера приводит к расширению максимума в сторону увеличения концентрации катализатора. Установлена связь структуры образующегося полимера с условиями каталитического синтеза полиамидов из дифторангидрида изофталевой кислоты.

3. Показано, что применение в качестве катализатора уксусной кислоты при полиамидировании с участием дихлорангидридов карбоновых кислот не эффективно.

4. Исследована кинетика ацилирования анилина дифторангидридом изофталевой кислоты в диметилацетамиде и смесях диметилацетамида с уксусной кислотой. Определены некатализическая и собственно катализическая константы скорости реакции.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
15 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, т. I, Изд-во АН СССР, 1953.
2. Д. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1963.
3. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
4. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новохилова, Высокомолек. соед., А10, 2141, 1969.
5. С. А. Закоцников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, 1966, № 4, 9.
6. В. М. Савинов, Диссертация, 1967.
7. Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, Г. В. Семенюк, Укр. химич. ж., 35, 278, 1969; Г. В. Семенюк, Н. М. Олейник, Л. М. Литвиненко, Реакционная способность органических соединений, 4, 760, 1967.
8. Л. М. Батуев, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960.
9. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. химич. ж., 27, 487, 1961.
10. М. И. Батуев, Докл. АН СССР, 53, 321, 1946.
11. L. W. Reeves, Canad J. Chem., 39, 1711, 1961; РЖХим 7Б147, 1962.
12. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
13. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, Е. И. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А9, 1973, 1967; А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, И. Г. Лукьяненко, Высокомолек. соед., Б11, 129, 1969.
14. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, А. Г. Ушакова, Ж. общ. химии, 38, 2492, 1968.
15. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. химич. ж., 26, 621, 1960.
16. Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайнштейн, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1958.

SEVERAL PECULIARITIES OF CATALYTIC AMIDATION IN SOLUTION

V. S. Naumov, L. B. Sokolov, L. M. Gorelik

Summary

Several regularities of the low temperature catalytic polycondensation difluoro- and dichloroisophthalic anhydrides with several diamines in N-methyl- α -pyrrolidone, dimethylacetamide and dimethyl-sulfoxide solution were studied. The kinetics of catalytic acylation of aniline by difluoroisophthalic anhydride in dimethylacetamide solution was also studied. It was established that the nature of the used solvent and nature of synthesized polymer have a definite influence on catalytic polyamidation. The use of acetic acid as a catalyst for polyamidation with the participation of dichloroisophthalic anhydride was not effective. The non-catalytic and catalytic rate constants of the acylation of aniline by difluoroisophthalic anhydride were determined.
