

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 6

УДК 541.64 : 542.954 : 547(233 + 551)

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В НЕРАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

С. С. Медведь, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова

Вопросы синтеза ароматических полиамидов, обладающих комплексом ценных физико-механических и химических свойств, представляют большой научный и практический интерес.

Известно [1—3], что ароматические полиамиды могут быть успешно синтезированы из дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов в так называемых амидных растворителях. В большинстве других органических растворителей ароматические полиамиды нерастворимы. Особенности синтеза ароматических полиамидов в среде нерастворителей изучены мало [3].

В связи с этим нами было исследовано влияние различных факторов на величину молекулярного веса (вязкость) ароматических полиамидов, в основном поли-*m*-фениленизофталамида (П-*m*-ФИА), при синтезе в среде циклогексанона (ЦГН), ацетонитрила (АН), бензонитрила (БН) и нитробензола (НБ), в которых П-*m*-ФИА нерастворим. В качестве акцепторов HCl были использованы третичные амины. Для сравнения приведены некоторые данные по синтезу ароматических полиамидов в растворителе — диметилацетамиде (ДМАА).

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние на величину логарифмической вязкости η_{sp} П-*m*-ФИА природы реакционной среды, соотношения и концентрации мономеров, порядка смешения компонентов и других факторов.

Природа реакционной среды оказывает существенное влияние на скорость реакций, определяющих величину молекулярного веса синтезируемого в ней полимера. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, η_{sp} П-*m*-ФИА существенно повышается при переходе к органическим растворителям с более высокой диэлектрической проницаемостью. Кроме полярности, молекулярный вес зависит и от растворяющей способности органического растворителя, т. е. растворимости или набухаемости в нем полимера. Так, хотя диэлектрические постоянные АН, ДМАА и НБ довольно близки (37,5; 37,8 и 34,8 соответственно), вязкость П-*m*-ФИА, полученного в ДМАА без добавок триэтиламина (ТЭА) и в НБ, выше, поскольку как растворители ДМАА и НБ намного лучше АН. Так, П-*m*-ФИА хорошо растворим в ДМАА, а выпадение П-*m*-ФИА в осадок (помутнение раствора) при синтезе в НБ наблюдается только через 15 мин. после смешения реагентов (в АН через 1—2 сек.). Однако необходимо отметить «метастабильный» характер раствора П-*m*-ФИА в НБ, поскольку выделенный полимер вновь в НБ нерастворим.

Соотношение мономеров. Известно [4], что реакции хлорангидридов ароматических моно- и дикарбоновых кислот с ароматическими аминами относятся к быстрым реакциям (константы скорости этих реак-

ний $\geq 10^2$ л / моль · сек). Как видно из данных, приведенных на рис. 2, образование полимера в присутствии третичных аминов действительно происходит с высокой скоростью, причем после выпадения полимера в осадок (1–2 сек. после добавления раствора дихлорангидрида) существенного увеличения вязкости полимера не наблюдается. Поскольку время до-зирования раствора дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК) в реактор и смешения с раствором *m*-фенилендиамина (МФДА) составляет

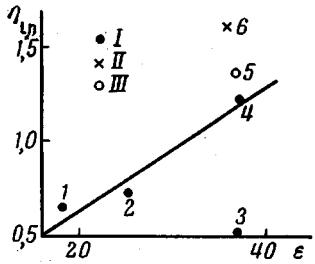


Рис. 1

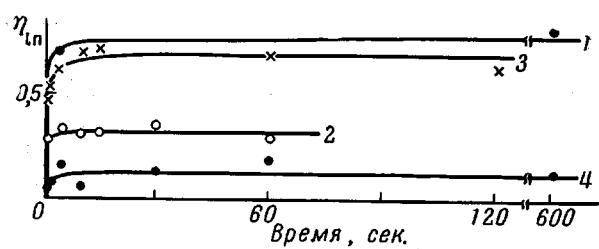


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость η_{sp} П-*m*-ФИА от диэлектрической проницаемости ϵ среды; акцептор ТЭА в ЦГН (1), БН (2), ДМАА (3), АН (4), ДМАА без ТЭА (5) и НБ (6). Выпадение продукта в осадок происходит сразу (1), через 15 мин. (2) и не происходит (3)

Рис. 2. Зависимость η_{sp} от продолжительности синтеза для П-*m*-ФИА (1, 2), полиамида на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и ХАИК (3, 4) в АН (1), ЦГН (2–4); акцепторы HCl α-ПК (1), ТЭА (2, 3), пиридин (4)

1–2 сек., т. е. соизмеримо со временем завершения роста цепи макромолекулы (рис. 2), можно предположить, что не весь ХАИК может вступить в реакцию до выпадения полимера в осадок. Это приводит к нарушению эквимольности реагентов в зоне реакции, в результате чего молекулярный вес образующегося полимера будет небольшим. С этой точки зрения интересной является полученная нами зависимость η_{sp} П-*m*-ФИА от избытка ХАИК (рис. 3). Полимер с самым высоким значением вязкости образуется не при эквимольном соотношении мономеров, а при избытке ХАИК в 8–10 мол. %. Это обусловлено тем, что введение избыточного количества ХАИК компенсирует возникающую «неэквимольность» реагентов и в итоге способствует образованию продукта с более высоким молекулярным весом. Из этих данных следует, что при проведении реакций поликонденсации, протекающих с высокой скоростью в среде нерастворителя, скорость дозирования и смешения растворов мономеров становится существенным фактором, определяющим молекулярный вес образующегося полимера. Это наглядно иллюстрируется также следующим примером. η_{sp} П-*m*-ФИА, полученного в среде АН (акцептор α-пиколина (α-ПК), раствор ХАИК сливается через воронку в течение 1–2 сек.), равна $0,78 \pm 0,04$ дL/g. При одновременном приливании раствора ХАИК к раствору МФДА за счет более быстрого введения ХАИК в реакционную среду вязкость П-*m*-ФИА составляет $1,52 \pm 0,04$ дL/g.

Концентрация мономеров. На рис. 4 приведена зависимость η_{sp} П-*m*-ФИА от концентрации мономеров при синтезе в среде АН. Полученная зависимость характерна для многих поликонденсационных процессов. Примечательно, что для П-*m*-ФИА максимум молекулярного веса при синтезе в среде нерастворителя наблюдается при более низких концентрациях мономеров, чем при поликонденсации в растворе [1].

Каталитическая активность третичных аминов. Известно [5], что ацилирование аминов галоидангидридами представляет собой многостадийный процесс, причем многие исследователи считают, что ацилируемый амин и галоидангидрид образуют промежуточный комплекс. Третичные амины могут ускорять реакцию полiamидирования, способствуя

быстрому отрыву H^+ от этого промежуточного комплекса за счет увеличения протонофильности среды, обусловленной их высокой основностью. Прямая связь между основностью некоторых третичных аминов и молекулярным весом образующегося полимера установлена в работе [6].

Кроме основности акцептора (третичного амина), на величину молекулярного веса ароматических полиамидов существенное влияние может оказывать катализическая активность третичных аминов. Катализическая

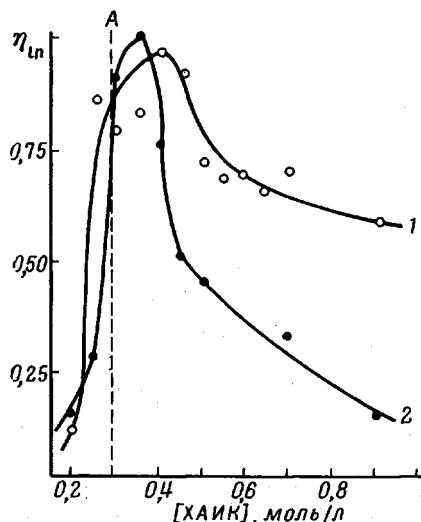


Рис. 3

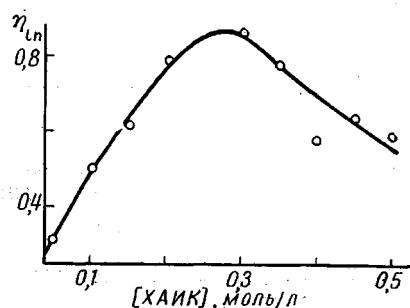


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость η_{ln} П-м-ФИА от соотношения мономеров (концентрации ХАИК) в АН. Концентрация МФДА — 0,3 моль/л; акцепторы HCl: 1 — α -ПК; 2 — ТЭА (оба в мольном соотношении 2 : 1 к ХАИК). А — мольное соотношение мономеров 1 : 1.

Рис. 4. Зависимость η_{ln} П-м-ФИА от концентрации мономеров в АН. Акцептор HCl — ТЭА в мольном соотношении 2 : 1 к ХАИК

активность последних в какой-то мере (но не всегда) коррелирует с их основностью [7].

Нами было изучено влияние природы третичного амина на процесс поликонденсации МФДА и ХАИК в АН. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что четкое разграничение вклада в процесс синтеза катализической активности и силы амина затруднено. В последнее время высказано предположение, что сам характер катализа может меняться в зависимости от природы третичного амина и условий процесса (нуклеофильный и общий основной катализ) [8].

Таблица 1

Зависимость логарифмической вязкости П-м-ФИА от основности и катализической активности третичного амина при синтезе в АН

Свойства акцепторов	Акцепторы					
	ДМАА	ДМА *	П *	β -ПК	α -ПК	ТЭА
pK _a в воде	0,19	5,01	5,17	5,68	5,97	10,87
pK _a в АН по данным [9]	7,4 **	10,9 **	12,33	12,8 **	13,1 **	18,46
Катализическая активность *** по данным [7]	—	—	+	+	—	—
η_{ln} , дL/г ****	0,22	0,21	0,53	0,65	0,98	0,87

* DMA — N,N-диметиланилин, П — пиридин. ** Рассчитаны по аналогии с [9]. *** + — высокая, — — низкая. **** Свойства полимера.

Это проявляется и в разном влиянии количества третичных аминов при синтезе различных полимеров в их присутствии.

Так, при синтезе полиарилатов в зависимости от природы амина оптимальным является мольное соотношение третичный амин : дихлорангидрид от 2 : 1 и выше, причем избыток амина (в сравнении с оптимальным) может способствовать и падению молекулярного веса полиарилата [10]. При синтезе ароматических полиамидов нами показано, что избыток третичного амина (более 2 молей на 1 моль ХАИК) не оказывает ощутимого влияния на величину молекулярного веса (рис. 5).

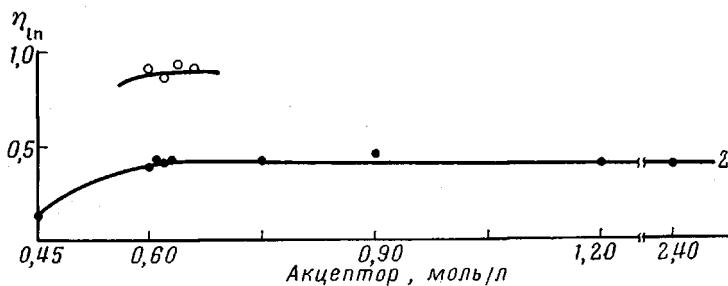


Рис. 5. Зависимость η_{in} П-м-ФИА от концентрации акцептора HCl в АН: 1 — ТЭА; 2 — пиридин; концентрации МФДА и ХАИК 0,3 моль/л

Считают [7, 10, 11], что между хлорангидридом и третичным амином образуется комплекс, в котором облегчена нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода в хлорангидриде карбоновой кислоты.

На протекание процесса полiamидирования значительное влияние оказывает и порядок введения третичного амина в реакционную систему. Так, при синтезе П-м-ФИА в присутствии ТЭА в АН (раствор ХАИК добавляли к раствору МФДА и ТЭА) получен полимер с $\eta_{in} = 1,15 \pm 0,03$ дл/г. Если ТЭА вводить не с диамином, а с ХАИК, вязкость образующегося полимера значительно ниже: $0,50 \pm 0,01$ дл/г. Это свидетельствует о том, что кроме обратимого процесса комплексообразования третичных аминов с хлорангидридами в реакционной системе могут происходить и необратимые побочные процессы.

Побочные процессы. При поликонденсации в некоторых средах побочные реакции мономеров и олигомеров играют существенную роль. На возможность протекания побочных реакций ТЭА с ХАИК указано в работе [12].

Нами предпринята попытка оценить интенсивность побочных реакций дихлорангидридов с реакционной средой в зависимости от природы применяемого третичного амина. Интенсивность оценивали по выходу анилида ХАИК в модельных системах: ХАИК в течение определенного времени выдерживали с третичным амином в растворителе, после чего в смесь добавляли анилин. Другой способ [13], использованный нами, заключался в измерении теплот взаимодействия ХАИК с растворителем, содержащим третичные амины. Исследования проводили как в инертном (НБ), так и в активном [13, 14] по отношению к ХАИК (ДМАА) растворителях.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, теплота взаимодействия и выход анилида, в среде ДМАА зависят от основности (pK_a) добавляемого в среду третичного амина. Теплота взаимодействия с увеличением pK_a имеет тенденцию возрастать, а выход анилида — уменьшаться, т. е. высокому выходу соответствует низкое значение теплоты взаимодействия, и наоборот.

В работах [13, 14] было показано, что даже в отсутствие третичных аминов ХАИК вступает в реакцию с ДМАА. Это подтверждается и полученными данными: выход анилида в модельном опыте в ДМАА — 66,4%.

Таблица 2

Некоторые параметры ацилирования и полиамидирования в присутствии третичных аминов

Третичный амин (акцептор)	pKa в воде	Модельная реакция ХАИК + третичный амин + анилин		Термохимия систе- мы ХАИК + третич- ный амин + среда		Синтез П-м-ФИА (ХАИК + МФДА + тре- тичный амин)	
		время выдерж- ки, мин.	выход анилида, % от тео- ретич.	теплота взаимо- действия, ккал/ моль	время взаимо- действия, мин.	nD, дл/г	выпадение в осадок
Среда — НБ							
Без акцептора		30	96	0,0 *	0,3 *	0,12	Сразу
ТЭА	10,87	30	78	+14,0 **	7,0	1,39	Через 15 мин.
α-ПК	5,97	—	—	+2,1	18—25	0,85	Сразу
β-ПК	5,68	—	—	+20,3	3,5	0,42	»
П	5,17	30	90	+10,8	7,0	0,36	»
ДМА	5,01	—	—	0,0	0,3	0,40	»
Среда — ДМАА							
Без акцептора		5	66,4	+5,5	9	1,32	Не выпадает
ТЭА	10,87	5	28,6	+38,6 **	4,4	0,56	Сразу
α-ПК	5,97	5	56,3	+13,4	8	0,63	Не выпадает
β-ПК	5,68	5	42,8	+19,0	4,2	0,43	»
П	5,17	5	40,8	+11,2	5,0	0,80	»
ДМА	5,01	—	—	+5,7	7,5	0,80	»

* Растворение; ** в системе выпадает кристаллический осадок.

В присутствии третичных аминов побочные реакции существенно ускоряются. Так, для ДМАА в присутствии ТЭА выход анилида падает до 28,6%, а теплота взаимодействия составляет 38,6 ккал/моль.

Таким образом, данные по модельной реакции (выход анилида) и по тепловым эффектам показывают, что третичные амины ускоряют побочные реакции дихлорангидридов в ДМАА. Это приводит к тому, что при проведении поликонденсации в ДМАА в присутствии третичных аминов молекулярный вес образующегося полимера меньше, чем без добавления третичного амина (табл. 2 и рис. 1). С этой точки зрения становятся понятными некоторые неудачные попытки [2, 15] повысить молекулярный вес получаемых в амидных растворителях полимеров за счет введения ТЭА или других третичных аминов.

В инертной среде (НБ) связь между модельным ацилированием (выходом анилида), тепловым эффектом и молекулярным весом П-м-ФИА, а также природой третичного амина носит совершенно иной характер (табл. 2).

Во-первых, теплота взаимодействия в системе НБ — третичный амин, как правило, меньше: максимальное значение 20,3 ккал/моль (в присутствии β-ПК) вместо 38,6 ккал/моль в ДМАА. Во-вторых, интенсивность побочных реакций в НБ меньше. Так, выход анилида при выдержке ХАИК с третичным амином в течение 5 мин. практически близок к теоретическому и только при увеличении времени выдержки до 30 мин. наблюдается ощущимое уменьшение выхода анилида. И, наконец, самое главное: в системе НБ — третичный амин связь теплового эффекта и величины молекулярного веса полимера иная, чем в системе ДМАА — третичный амин: максимальному тепловому эффекту соответствует максимальный (а не минимальный) молекулярный вес образующегося полимера.

Это свидетельствует о том, что природа теплового эффекта в системе НБ — третичный амин другая, чем в случае системы на основе активного амидного растворителя — ДМАА.

Тепловой эффект в этом случае, возможно, обусловлен образованием комплексов третичный амин — дихлорангидрид (ациламмониевых солей типа $[R_3NCOR]^{+}Cl^-$). Не менее вероятной является и реакция распада комплекса на ангидриды и хлоргидраты третичных аминов. Реакции такого типа протекают легко под действием влаги воздуха [16].

В среде инертных растворителей, в том числе и в НБ, с появлением в реакционной системе диамина, в условиях быстрого протекания основной реакции полиамидирования доля побочных реакций становится незначительной, и последние не препятствуют образованию полимеров с высокой величиной молекулярного веса.

Кроме каталитического влияния в процессе поликонденсации на протекание как основной, так и побочных реакций третичные амины, как видно из данных, приведенных в табл. 2, могут несколько менять растворяющую способность органического растворителя. Любопытно, что различие между НБ и ДМАА сохраняется и в этом случае. Так, если добавление ТЭА к НБ приводит к улучшению растворяющей способности органического растворителя, то растворяющая способность системы ДМАА — ТЭА значительно ниже, чем чистого ДМАА.

Экспериментальная часть

Синтез П-*m*-ФИА в присутствии третичных оснований в инертных растворителях проводили, как описано в [6], в ДМАА — как описано в [1]. Пиридин, α - и β -ПК (все марки ч.) сушили $CaCl_2$, затем подвергали двукратному перегонке: первой — над KOH, второй — над небольшим количеством металлического натрия. Очистку ТЭА проводили, как описано в [6], DMA перегоняли под вакуумом. Т. кип.: пиридин 115°, α -ПК 129°, β -ПК 144°, ТЭА 90°. ДМАА перегоняли, т. кип. 165°. ЦГН и БН чистили, как описано в [6]. АН кипятили над P_2O_5 в течение 2—3 час., затем отгоняли [17]; т. кип. 82°. НБ (ч.д.а.) перегоняли под вакуумом. Содержание влаги в третичных основаниях и органических растворителях было в пределах 0,03—0,05%. МФДА (ч.д.а.); 4,4'-диаминодифенилоксид — основание, т. пл. 189°; ХАИК — т. пл. 43,5—43,7° — применяли без дополнительной очистки.

Для изучения зависимости молекулярного веса от продолжительности синтеза реакцию прекращали добавлением монофункционального соединения с высокой реакционноспособностью — диэтиламина марки ч. (применяли без дополнительной очистки).

Оценка интенсивности побочных реакций. а. Термоплоты взаимодействия ХАИК с третичными аминами определяли при помощи калориметра с изотермической оболочкой по методике, аналогичной описанной в работе [13]. Концентрация третичных аминов 0,08 моль/л, мольное соотношение третичный амин : ХАИК = = 2 : 1.

б. К терmostатированному (25°) раствору третичного амина (20 мл; 0,02 моль/л) добавляли ХАИК (мольное соотношение третичный амин : ХАИК = 2 : 1) и перемешивали (DMAA — 5 мин., НБ — 30 мин.), после чего к смеси добавляли анилин в количестве 2 моля на 1 моль ХАИК и перемешивание продолжали в течение 10 мин. (контрольными опытами было установлено, что за это время анилин реагирует с ХАИК полностью). Определяли непрореагировавший анилин (выход анилина): в НБ — неводным потенциометрическим титрованием раствором $HClO_4$ в уксусной кислоте; в DMAA — после подкисления соляной кислотой бромометрическим методом [18]. Анилин для очистки подвергали трехкратной перегонке в вакууме (2 раза над цинковой пылью).

Выводы

1. Изучены некоторые особенности синтеза ароматических полиамидов в нерастворителях в присутствии третичных аминов и показано, что молекулярный вес синтезируемых полимеров кроме обычных факторов определяется также скоростью и способом смешения компонентов.

2. Изучено влияние природы третичных аминов на протекание побочных реакций при синтезе полиамидов и показано, что такие реакции в растворителях амидного типа ускоряются третичными аминами.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Заицев, Высокомолек. соед., А9, 653, 1967.
3. В. А. Васнецов, Я. С. Выгодский, Сб. Новые поликонденсационные полимеры, изд-во «Мир», 1969, стр. 7.
4. Л. В. Курцицын, Н. К. Воробьев, Изв. ВУЗов, серия и химич. технология, 12, 417, 1969.
5. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.
6. Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., Б10, 514, 1968.
7. Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, Докл. АН СССР, 176, 97, 1967.
8. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили,
9. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5005, 1965.
10. В. В. Коршак, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, Т. И. Митайшили, Высокомолек. соед., А10, 2182, 1968.
11. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, изд-во «Мир», 1964.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
13. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б10, 407, 1968.
14. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
15. А. С. Семенова, Е. А. Васильева-Соколова, Химич. волокна, 1969, № 9, 2.
16. С. В. Богатков, Р. И. Кругликова, А. Д. Лаврухина, Е. М. Черкасова, Ж. органич. химии, 1, 885, 1965.
17. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
18. Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайнштейн, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1958.

SYNTHESIS OF AROMATIC POLYAMIDES IN NONSOLVENTS IN THE PRESENCE OF TERTIARY AMINES

S. S. Medved', L. B. Sokolov, D. F. Sokolova

Summary

A study has been made of the peculiarities of synthesis of poly(*m*-phenylene isophthalamide) in nonsolvents: cyclohexanone, acetonitrile, benzonitrile and nitrobenzene in the presence of tertiary amines. It is known that the value of the logarithmic viscosity number of polymer depends on the nature (polarity and solvent action) of the reaction medium. Moreover, in the synthesis of aromatic polyamides in nonsolvents the molecular weight is defined also by the rate and mode of mixing of the reagents solutions. The influence of the tertiary amine nature on the course of the model reaction of aniline acylation by isophthaloyl chloride has been studied. It is shown that tertiary amines catalyze the side reactions of dicarboxylic acids dichlorides, particularly in solvents of amide type.
