

цированного полипропилена (ПП). При низких температурах ответственным за прочностные свойства является ТЭП, в результате чего улучшается морозостойкость и ударная вязкость, при повышении температуры ответственным за прочностные свойства становится ПП, что приводит к возрастанию относительного удлинения при сохранении теплостойкости ПП.

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

Поступила в редакцию
12 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутина, З. И. Салина, Б. В. Андрианов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 61, стр. 229.
2. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, изд-во «Высшая школа», 1966.
3. В. Е. Гуль, В. В. Корвига, А. М. Вассерман. Докл. АН СССР, 146, 3, 1962.
4. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 3, 1967.

УДК 541.64 : 678 : 675'523'46

СИНТЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В. И. Логунова, Л. Б. Соколов

Ранее при синтезе полiamидов из дигалогенангидридов карбоновых кислот воду всегда применяли в качестве одной из фаз гетерогенной системы, которую отделяли от зоны реакции полимерообразования или применением несмешивающихся с водой растворителей или же высаливателей в случае растворителей, смешивающихся с водой. При изучении некоторых из таких систем было высказано предположение [1], что при проведении реакции между диаминами и галогенангидридами кислот в водно-органических смесях вода играет двойную роль — гидролизующего и одновременно значительно ускоряющего реакцию ацилирования агента. Этим, а также увеличением растворимости, объясняется рост молекулярного веса полиметафениленизофтalamida при синтезе в двухфазной системе тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — Na_2CO_3 с увеличением содержания воды в органической фазе [1].

Значительное ускорение реакции ацилирования аминов галогенангидридами в присутствии больших количеств воды было показано на примере реакции анилина и дифторангидрида изофталевой кислоты (ФАИК) в различных смесях ТГФ с водой [2], при этом скорость гидролиза ФАИК увеличивается несколько меньше, чем скорость ацилирования.

Таким образом, реальной является возможность получения некоторых полiamидов на основе дигалогенангидридов в гомогенных водно-органических средах.

В данной работе изучали особенности синтеза полiamидов в водно-органических системах, которые были гомогенными, по крайней мере, в начальный момент образования полимера при широком варировании количества воды.

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние содержания воды в водно-органических смесях на удельную вязкость полигексаметиленизофтalamida (ПГИА) при синтезе его из ФАИК и гексаметилендиамина (ГМДА). В качестве органической компоненты использовали полностью смешивающиеся с водой ТГФ, диоксан и ацетон. Из результатов, представленных на рис. 1, *a*, видно, что до определенного предела (5—10% воды в системе) удельная вязкость полимера возрастает и (для смесей ТГФ и диоксана с водой) остается высокой в присутствии больших количеств воды. Так, если в сухом диоксане (0,03% влаги) удельная вязкость ПГИА 0,3, то в смеси диоксан — вода (90: 10) — 1,1, а в смеси диоксан — вода (80: 20) она составляет 0,7. Как

было отмечено выше, с увеличением содержания воды доля гидролиза фторангидридных групп при реакции ацилирования не увеличивается, и падение вязкости ПГИА после точки максимума связано, очевидно, с другими причинами, в частности, с изменением растворяющей способности системы по отношению к полимеру. Это подтверждается результатами исследования растворимости модельного соединения — N, N'-дibenзоилгексаметилендиамина в соответствующих смесях (рис. 1, б). Смеси ТГФ — вода и диоксан — вода обладают максимальной растворяющей способностью при содержании воды 10%. Как при меньшем, так и при большем содержании воды ухудшается растворяющая способность смесей и приблизительно симметрично этому падает удельная вязкость полимера. Очевидно,

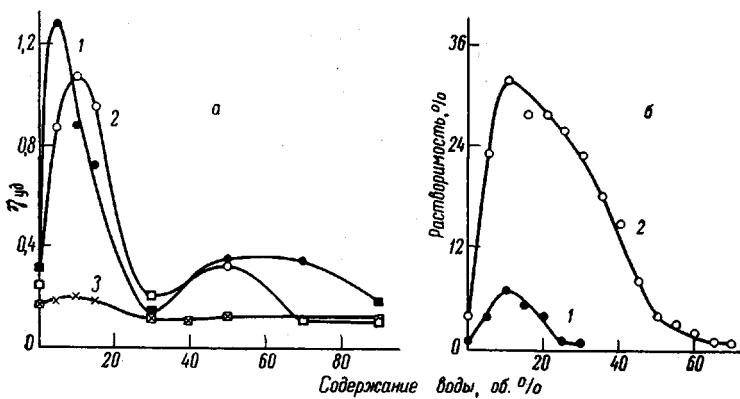


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости ПГИА (а) и растворимости N,N'-дibenзоилгексаметилендиамина (б) от содержания воды в органических растворителях:

а: 1 — ТГФ, 2 — диоксан, 3 — ацетон (квадратами отмечены смеси, в которых полимер получен только в виде порошка); б: 1 — ТГФ (60°); 2 — диоксан (90°)

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости ПГИА от исходного соотношения мономеров при синтезе в смеси ТГФ с 5% воды; 20°; концентрация мономеров — 0,1 моль/л

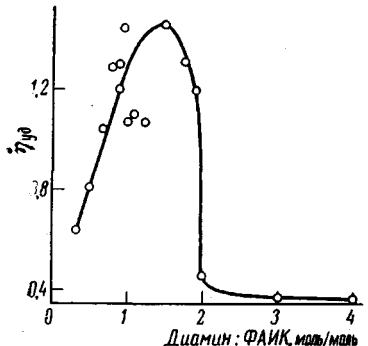


Рис. 2

что, кроме изменения скорости основной реакции, изменение растворяющей способности среды является немаловажным фактором, регулирующим молекулярный вес полимеров, получаемых в водно-органических средах, на что указывалось ранее [1].

Следует отметить и появление второго максимума на кривых зависимости удельной вязкости ПГИА от количества воды в системе при содержании 50% воды, что связано, вероятно, с изменением характеристик смешанных растворителей.

Полимеры с удельными вязкостями, представленными на рис. 1, а, были получены при постоянной концентрации мономеров 0,1 моль/л. Очевидно, для смеси определенного состава оптимальной может быть своя концентрация реагентов. Однако, как показали исследования, общий характер зависимости при этом не изменяется.

Необходимо отметить, что при синтезе в водно-органических средах ПГИА практически мгновенно выпадает во всех смесях ТГФ и диоксана

с водой. Одновременно происходит фракционирование получающегося полимера. Более высокомолекулярный полимер ($\eta_{ud} \geq 0,3$), образуя в первый момент набухшую пленку, превращается при перемешивании в комкообразную массу; низкомолекулярный полимер ($\eta_{ud} \leq 0,3$) выпадает в виде порошка.

Исследование влияния температуры на удельную вязкость ПГИА было проведено для смеси диоксана и 10% воды. Оказалось, что изменение температуры синтеза от 20 до 90° не понижает удельную вязкость полимера.

Изучение влияния соотношения мономеров при синтезе показало, что ПГИА с большой вязкостью и максимальным выходом получается при двойном мольном избытке ГМДА. Это указывает, по-видимому, на то, что фтористоводородный ГМДА не вступает в реакцию с галогенангидридом и при поликонденсации ГМДА служит акцептором НF. Максимум на кривой зависимости удельной вязкости полимера от исходного соотношения мономеров соответствует соотношению ГМДА и ФАИК, равному 1,5 (рис. 2).

Нами было замечено, что образующаяся при синтезе фтористоводородная соль ГМДА в некоторых случаях приводит к расслоению системы на две фазы. Однако из-за небольшого высылающего действия этой соли содержание воды в реакционной зоне при этом изменяется сравнительно мало.

Была сделана попытка синтезировать ПГИА из дихлорангидрида изофталевой кислоты в смеси диоксана и 10% воды при 100°. Однако в указанной системе и условиях удельная вязкость полимера была не более 0,15.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ГМДА марки ч. был очищен перегонкой при 2 мм и имел т. пл. 40,7°. ФАИК был получен по методике [3] и имел т. пл. 40,05°. ТГФ и ацетон перегоняли над P₂O₅, диоксан — над металлическим натрием. Исходная влажность растворителей была не более 0,02%.

Синтез полимера проводили в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой. Общий объем реакционной смеси был равен 20 мл. Раствор ФАИК в 5 мл соответствующего органического растворителя при перемешивании ($n \approx 2000 \text{ об/мин}$) добавляли в течение 1 сек. к ГМДА, растворенному в воде и органическом растворителе. Через 10 мин. выпавший полимер отфильтровывали, промывали небольшим количеством органического растворителя, водным раствором Na₂CO₃ и затем горячей водой. Полимер сушили при 100° и измеряли удельную вязкость 0,5%-ного раствора в 98%-ной серной кислоте.

При изучении влияния содержания воды на удельную вязкость полимера (рис. 1, а) соотношение мономеров было равно 1:1, температура синтеза 20°.

Выводы

Изучены закономерности поликонденсации при синтезе жирноароматических полиамидов в гомогенных водно-органических средах и показана возможность получения высокомолекулярных полимеров.

Владimirский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
12 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 1899, 1965.
2. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Д. Ф. Соколова, Докл. АН СССР, 189, 347, 1969.
3. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, А. Г. Ушакова, Ж. общ. химии, 38, 2492, 1968.