

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ ИЗ ДИХЛОРГИДРАТОВ ДИАМИНОВ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. М. Савинов, Л. Б. Соколов

При рассмотрении вопроса о применении дихлоргидратов диаминов для синтеза полиамидов в среде амидных растворителей отмечалось, что одной из причин получения низкомолекулярных продуктов при этом является ограниченная растворимость дихлоргидратов в данных растворителях [1]. Увеличить растворимость дихлоргидратов ароматических диаминов в амидных растворителях удалось путем введения в них ряда неорганических солей [2]. Это позволяло рассчитывать на возможность синтеза высокомолекулярных полиамидов непосредственно из дихлоргидратов. В настоящем сообщении приведены результаты, подтверждающие это.

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что количество соли в амидном растворителе оказывает влияние как на растворимость дихлоргидратов ароматических диаминов [2], так и на результаты синтеза полиамидов в нем [3], было исследовано влияние концентрации LiCl в диметилацетамиде (DMAA) на молекулярный вес (η_{ig}) полиамидов, получаемых из дихлоргидратов. Исследование было проведено на двух полиамидах: поли-*n*-фенилентерефталамиде (ПФТА) и поли-*m*-фениленизофталамиде (ПФИА), отличающихся характером этой зависимости при синтезе их из диаминов [3], а также различной растворимостью используемых дихлоргидратов в амидно-соловых растворителях [2]. Полученные результаты приведены на рис. 1, из которого видно, что в отличие от синтеза данных полиамидов из диаминов (кривые 1–3), при получении их из дихлоргидратов наблюдается однотипная зависимость η_{ig} от концентрации LiCl в DMAA, представляющая собой кривую с максимумом (кривые 1' – 3') при всех исследованных концентрациях исходных веществ.

Рассматривая полученные результаты совместно с данными по растворимости дихлоргидратов в амидно-соловых растворителях [2], можно отметить, что максимум η_{ig} полимера при синтезе его из дихлоргидрата приходится на ту концентрацию LiCl, которая обеспечивает полную растворимость дихлоргидрата в используемом растворителе. Это можно, например, видеть из рис. 2, показывающего достаточно хорошее совпадение данных по растворимости дихлоргидратов *m*- и *n*-фенилендиаминов, найденных путем определения концентрации их насыщенных растворов (кривые 1 и 2) и определенных по положению максимума η_{ig} полимеров, синтезированных при различных концентрациях исходных веществ. Полученные результаты таким образом показывают, что вязкость полиамида при синтезе его из дихлоргидрата определяется растворимостью последнего в используемом растворителе.

Сравнивая положение максимумов η_{ig} ПФТА при синтезе его из диамина и дихлоргидрата (рис. 1), можно видеть, что во втором случае максимум η_{ig} лежит в области более высоких концентраций LiCl, там, где при синтезе полимера из диамина уже имеет место понижение η_{ig} , обусловленное выпадением полимера в осадок [3]. Из этого следует, что полимер, получаемый из диамина, по-видимому, всегда будет более высокомолекулярным, чем полимер из дихлоргидрата (при одинаковой концентрации исходных веществ), и что повышению η_{ig} полимера на основе дихлоргидрата будет способствовать понижение концентрации исходных веществ, поскольку известно, что при получении полиамидов из диаминов резко воз-

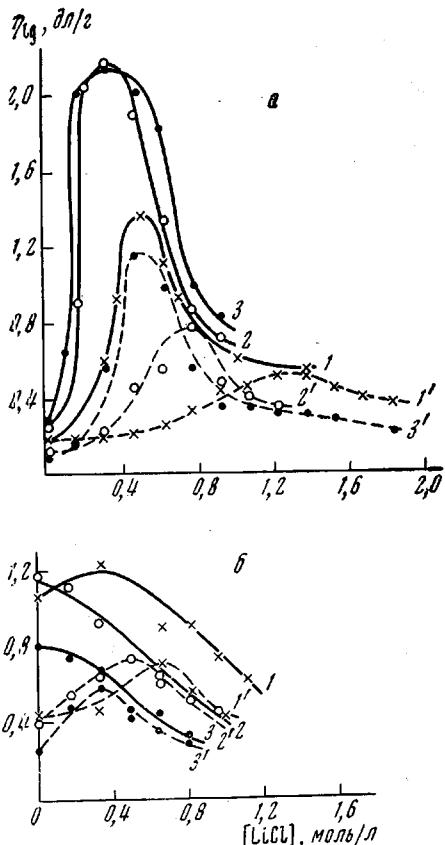


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость η_{ig} ПФТА (а) и ПФИА (б), получаемых из диаминов (1—3) и дихлоргидратов (1'—3'), от количества LiCl в растворителе при концентрациях исходных веществ 0,5 (1, 1'), 0,25 (2, 2') и 0,125 моль/л (3, 3')

Рис. 2. Зависимость растворимости дихлоргидратов *m*- и *n*-фенилендиаминов (1 и 2) соответственно от количества LiCl в растворителе; I, II — концентрация LiCl, соответствующая положению максимума η_{ig} ПФИА (1) и ПФТА (2) при различной концентрации мономеров

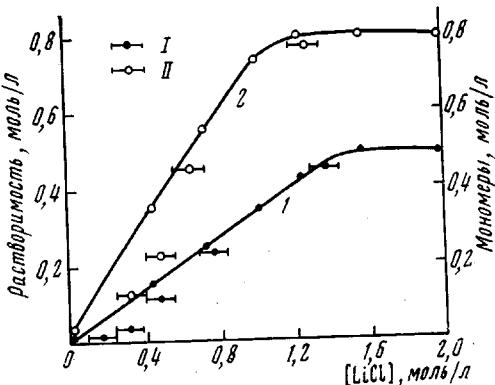


Рис. 2

растает количество соли, необходимой для образования высокомолекулярного полимера [3], в то время как растворимость дихлоргидрата уменьшается линейно с уменьшением концентрации соли [2]. Из результатов, приведенных на рис. 3, видно, что при низких концентрациях исходных веществ максимальные значения η_{ig} ПФТА, полученного из диамина и дихлоргидрата, имеют близкие значения, причем в обоих случаях полимеры можно считать достаточно высокомолекулярными.

Все сказанное выше позволяет считать, что присутствие дихлоргидрата ароматического диамина в реакционной системе не препятствует получению высокомолекулярного полиамида, если дихлоргидрат при этом находится в растворенном состоянии.

В связи с этим следует обратить внимание на то, что образование дихлоргидрата и даже выпадение его в осадок может происходить и при синтезе полiamидов из диаминов, несмотря на наличие большого количества амидного растворителя, являющегося, как известно, акцептором HCl. Это, например, может иметь место в случае постепенной или двухстадийной загрузки дихлорангидрида в раствор диамина. Так, при синтезе рассматриваемых нами полiamидов образование осадка дихлоргидрата при двухстадийной загрузке дихлорангидрида было отмечено при получении ПФТА (при температуре синтеза 25°), поскольку дихлоргидрат *n*-фенилендиамина растворим в DMAA много хуже, чем дихлоргидрат *meta*-изомера (осадок дихлоргидрата *n*-фенилендиамина был получен при загрузке на первой стадии 40 и 50% дихлорангидрида терефталевой кислоты). Учитывая то, что растворимость дихлоргидратов диаминов уменьшается с повышением температуры [2], опыты по синтезу полiamидов с двухстадийной загруз-

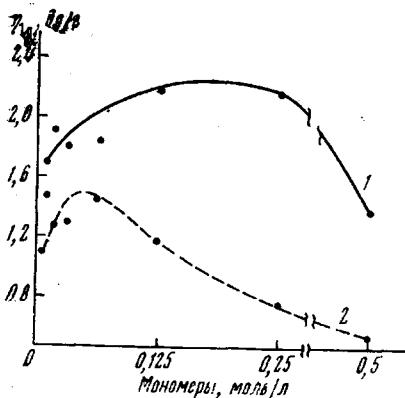


Рис. 3

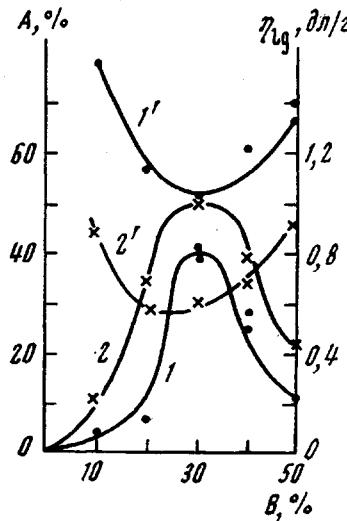


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость максимальной вязкости ПФТА от концентрации мономеров при синтезе из диамина (1) и из дихлоргидрата диамина (2)

Рис. 4. Зависимость количества выпавшего в осадок дихлоргидрата (A) *m*- (1) и *n*-фенилендиаминов (2) и вязкости получаемых при этом ПФИА (1') и ПФИА (2') при двухстадийной загрузке от количества дихлорангидрида, введенного на первой стадии (B)

кой дихлорангидрида были проведены при 50 и 70°. При этом образование осадка дихлоргидрата наблюдалось для обоих диаминов: для *m*-фенилендиамина при введении на первой стадии 40 и 50% дихлорангидрида, для *para*-изомера – 30, 40 и 50% дихлорангидрида.

Еще более отчетливо образование дихлоргидрата диамина и влияние выпадения его в осадок на молекулярный вес синтезируемых полiamидов можно наблюдать при использовании для синтеза монохлоргидратов диаминов. В этом случае образование осадка дихлоргидрата наблюдалось для обоих диаминов уже при 25° (рис. 4). Как видно из рисунка, выпадение дихлоргидрата в осадок ведет к понижению η_{sp} синтезируемого полимера, однако даже при образовании большого количества осадка молекулярный вес полимера остается еще достаточно высоким. Это можно объяснить тем, что свежевыпавший дихлоргидрат, по мере добавления остального количества дихлорангидрида (на второй стадии), легко переходит в раствор и вступает в реакцию поликонденсации.

Экспериментальная часть

Получение и очистку исходных веществ и растворителей, а также приготовление раствора LiCl в DMAA проводили, как описано в работе [3].

Синтез полимеров из дихлоргидратов проводили так же, как и из соответствующих диаминов-оснований [4]. При двухстадийной загрузке дихлорангидрида разрыв между загружаемыми порциями составлял 15 мин. Монохлоргидраты диаминов получали непосредственно в применяемом растворителе путем совместного растворения в нем смеси диамина с дихлоргидратом (для полноты растворения дихлоргидрата нами использована смесь диамина с дихлоргидратом в соотношении 55 : 45 мол. %).

Выводы

1. Исследована возможность синтеза ароматических полiamидов взаимодействием дихлорангидридов кислот с дихлоргидратами диаминов в растворе в амидных растворителях. Показано, что образование высокомолеку-

лярных полимеров наблюдается в случае растворимости дихлоргидратов в используемом растворителе.

2. Установлено, что при двухстадийном или постепенном дозировании дихлорангидрида в раствор диамина илиmonoхлоргидрата диамина наблюдается выпадение дихлоргидрата диамина в осадок, что ведет к понижению молекулярного веса получаемых полиамидов.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
28 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. прикл. химии (в печати).
3. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 12, 2185, 1970.
4. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.