

**ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА НА ПРОЦЕСС
СИНТЕЗА ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА
В АМИДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Ю. Б. Ротенберг, Б. М. Булыгин, В. М. Савинов

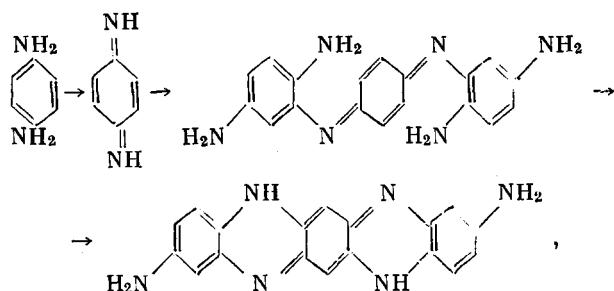
Поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) является одним из наиболее термостойких и доступных ароматических полиамидов, который, судя по данным [1], уже находит практическое применение. Получают его поликонденсацией *n*-фенилендиамина (ФДА) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (ХАТК) в растворе амидно-солевых [2] или смеси двух амидных растворителей [3].

В связи с тем, что при данном способе синтеза полимера ФДА определенное время находится в растворенном состоянии (время растворения, время термостатирования раствора диамина и т. д.) представляло интерес рассмотреть влияние возможного окисления его на процесс синтеза ПФТА, поскольку ФДА, как известно, довольно склонен к окислению, особенно в растворах [4].

Результаты и их обсуждение

При изучении влияния условий растворения ФДА в амидно-солевом растворителе DMAA+LiCl на молекулярный вес (вязкость) ПФТА, синтезируемого в этом растворителе, было установлено, что повышение температуры и увеличение продолжительности растворения приводят к значительному понижению молекулярного веса получаемого полимера (рис. 1). Некоторое возрастание молекулярного веса с увеличением продолжительности растворения в области малых времен растворения связано с тем, что в этой области величина молекулярного веса полимера определяется в основном полнотой перехода диамина в раствор.

Сравнивая полученные результаты с результатами полярографического исследования окисления ФДА в данном растворителе (рис. 2, 3) можно отметить, что повышение температуры и увеличение времени пребывания диамина в растворенном состоянии ведут к накоплению в растворе продуктов окисления ФДА. Если принять, что окисление ФДА в исследуемом растворителе протекает по той же схеме, что и в воде [4]



то при его растворении (или выдержке в растворенном состоянии) будет происходить уменьшение количества реакционноспособных групп NH₂, что и должно привести к понижению эквимольности функциональных групп.

Подтверждением предполагаемой схемы окисления могут служить результаты количественного определения одного из основных продуктов этого процесса — хинон-бис-2,5-диаминоанила или так называемого основания Бандровского (ОБ) (рис. 3).

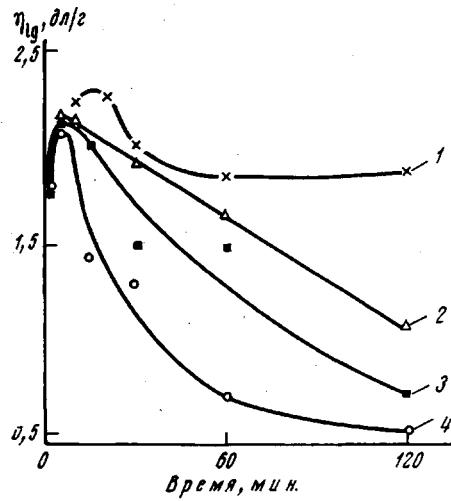


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости ПФТА от времени растворения ФДА в DMAA+LiCl при 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 90° (4)

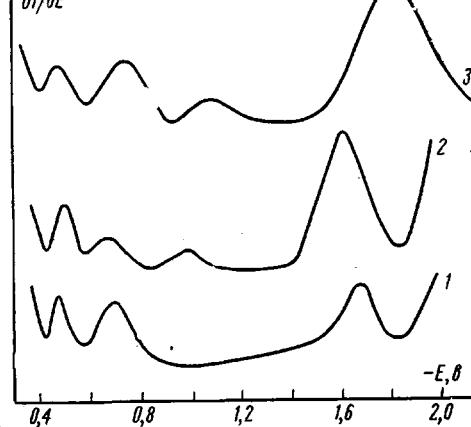


Рис. 2

Рис. 2. Полярограммы растворов ФДА:

1 — в DMAA после 23 час. выдержки при комнатной температуре; 2 — в DMAA + LiCl после 23 час. выдержки при комнатной температуре; 3 — в DMAA + LiCl после 1,5 часа выдержки при 70° (пик при 0,7 в — ОБ; при 1,7 в — продукт присоединения молекулярного кислорода к молекуле ФДА)

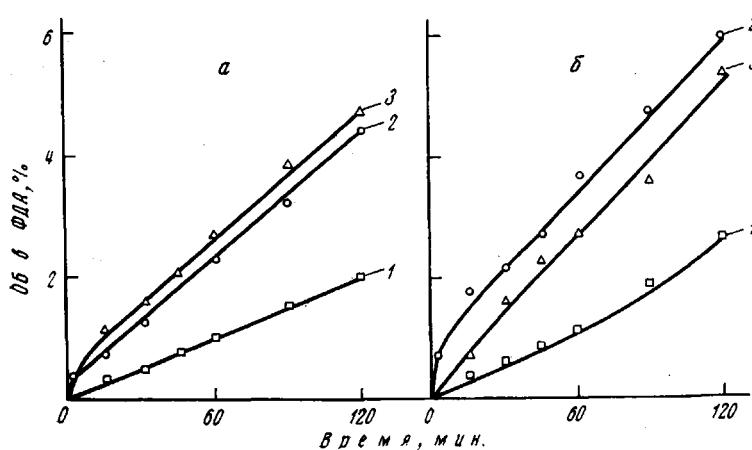


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества ОБ от времени выдержки ФДА в растворе в МП (1), DMAA (2) и ГМФА (3) при 70° в присутствии LiCl (а) и CaCl₂ (б)

Рис. 4. Зависимость вязкости ПФТА (1) и полип-*n*-фениленизофталамида (2, 3) от времени растворения ФДА при 70°:

1 — при введении LiCl перед загрузкой ХАТК, 2 — синтез без LiCl; 3 — при введении LiCl в начале растворения ФДА

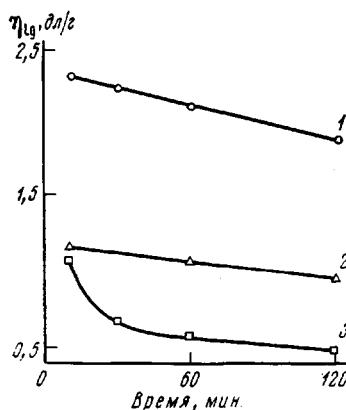


Рис. 4

Поскольку присутствие соли в амидном растворителе является обязательным условием получения высокомолекулярных полiamидов типа ПФТА [2], а ее наличие в растворе интенсифицирует окисление ФДА (по крайней мере его начальную стадию (рис. 2)), был рассмотрен вариант синтеза ФТА при введении соли (LiCl) после растворения диамина, т. е. непосредственно перед загрузкой ХАТК. В этом случае понижение молекулярного веса полимера от времени пребывания ФДА в растворенном состоянии было значительно меньше (рис. 1, кривая 3 и рис. 4, кривая 1). То же самое наблюдалось и при синтезе другого полимера на основе ФДА — поли-*n*-фениленизофтalamида, получение которого возможно и в отсутствие соли (рис. 4, кривые 2, 3).

Таким образом, окисление ФДА в процессе его растворения в амидно-солевом растворителе оказывает существенное влияние на молекулярный вес полимеров, получаемых на его основе, в частности на молекулярный вес ПФТА.

В связи с тем, что получение ПФТА может быть проведено в других (кроме ДМАА) амидных растворителях (таких как N-метилпирролидон (МП), гексаметилфосфорамид (ГМФА)) и в присутствии различных неорганических солей [2, 3], было целесообразно рассмотреть влияние растворителя и используемой соли на интенсивность окисления ФДА в растворе. Из рис. 3 видно, что окисление ФДА наименее интенсивно протекает в растворе МП в присутствии LiCl . Замена LiCl на CaCl_2 ускоряет процесс окисления. Отсюда следует, что МП+ LiCl является наиболее приемлемым растворителем для получения полiamидов типа ПФТА.

Помимо влияния на молекулярный вес получаемого полимера окисление ФДА может привести и к таким нежелательным явлениям, как разветвление или спивка макромолекул, а также нарушение их строения за счет вступления в реакцию поликонденсации не ФДА, а продуктов его окисления. Эта сторона вопроса будет изложена нами отдельно.

Экспериментальная часть

Получение и очистка исходных веществ (ФДА, ХАТК), подготовка растворителей (ДМАА, МП, ГМФА) и синтез полимеров проводили по методикам [2].

Полярографический анализ осуществляли на полярографе ЛП-60 с ртутным капельным электродом (период капания 2–2,5 сек.) и каломельным электродом сравнения. Дифференциальные полярограммы растворов ФДА в различных растворителях записывали с начального потенциала 0 в диапазоне 0,0–2,5 в при чувствительности «1/5».

Навески ФДА быстро растворяли в соответствующем растворителе и выдерживали при заданной температуре необходимое время. Пробу раствора в количестве 2 мл помещали в ячейку полярографа с 8 мл фона (0,1 M раствор LiOH в воде), предварительно продутую аргоном в течение 10 мин.

Количество ОБ в растворе ФДА определяли по методу стандарта с использованием 0,002 M спиртового раствора этого вещества.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
24 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Plastica, 25, 437, 1972.
2. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
3. Франц. пат. 2010353, 1970.
4. И. М. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, 1956, стр. 362.