

**СИНТЕЗ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА,
СОПРОВОЖДАЮЩИЙСЯ ОБРАЗОВАНИЕМ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

**З. П. Титова, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов,
Ю. Б. Ротенберг**

Известно, что многие труднорастворимые ароматические полиамиды успешно получают высокомолекулярными путем поликонденсации дихлорангидридов кислот с диаминами в растворе амидных растворителей, содержащих определенное количество некоторых неорганических солей, повышающих растворяющую способность используемого растворителя. В качестве таких солей наибольшее распространение получали хлориды металлов, в частности хлориды лития, кальция, магния [1, 2].

В связи с тем, что образование полимера при взаимодействии дихлорангидрида с диамином сопровождается выделением хлористого водорода, интересно было рассмотреть возможность синтеза труднорастворимых полиамидов, при котором соль, необходимая для повышения растворяющей способности растворителя, получалась бы непосредственно в процессе синтеза полимера за счет взаимодействия выделяющегося HCl с каким-либо соединением, введенным в реакционную систему. При этом одновременно с синтезом полимера протекала бы и нейтрализация HCl, что в ряде случаев [3] проводят как специальную стадию процесса, а также исключалось бы нежелательное влияние соли на химизм процесса, например на его начальную стадию — окисление диамина [4].

В настоящей работе рассмотрено влияние свойств и количества вводимого соединения, времени его введения в систему, концентрации исходных веществ и ряда других факторов на вязкость поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), получаемого в растворе в диметилацетамиде (ДМАА) из *n*-фенилендиамина (ФДА) и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК).

В качестве солей, повышающих растворяющую способность DMAA, были выбраны LiCl и CaCl₂. Ранее [2] в их присутствии в растворе в DMAA был получен ПФТА с η_{lg} соответственно 2,05 и 1,81 дл/г; в отсутствие соли вязкость полимера составляла 0,30 дл/г. Для образования этих солей в реакционной массе в процессе синтеза полимера в нее вводили соединения, приведенные ниже (количество добавляемого соединения эквивалентно выделяющемуся HCl; концентрация мономеров 0,25 моль/л).

Добавляемое соединение	Нет	LiOH	Li ₂ CO ₃	CaO	CaCO ₃	Бензоат Ca	CaH ₂
η_{lg} , дл/г	0,30	0,55	1,00	0,40	0,33	1,80	0,38

Несмотря на возможность образования из любого соединения необходимой соли (LiCl, CaCl₂), из приведенных данных видно, что не во всех случаях при синтезе имело место существенное повышение вязкости получаемого полимера по сравнению с синтезом в DMAA без добавления этих соединений.

Одной из причин получения сравнительно невысокомолекулярного полимера в присутствии LiOH, CaCO₃, CaO и CaH₂ может быть то, что в растворе в DMAA взаимодействие этих соединений с выделяющимся HCl протекает более медленно, чем это необходимо для «удержания» получающегося полимера в растворенном состоянии. Необходимость быстрого образования соли подтверждается данными рис. 1: чем меньше интервал времени между началом реакции и введением акцептора HCl в систему, тем более высокомолекулярным образуется полимер.

В связи с этим была проведена оценка интенсивности взаимодействия вводимых соединений с HCl, растворенным в DMAA, в условиях, аналогич-

ных условиям синтеза полимера (концентрация HCl — 0,5 моль/л, 20°). Из таблицы видно, что ввиду медленного взаимодействия с HCl нельзя было ожидать образования высокомолекулярного полимера лишь при использовании карбоната кальция. Все остальные соединения реагируют с HCl достаточно быстро, однако вязкости получаемого в их присутствии полимера отличаются весьма существенно.

Большое влияние на возможность быстрого образования соли должна оказывать растворимость вводимого соединения в используемом растворителе. Как видно из приведенных ниже данных, достаточно хорошо растворяется в DMAA лишь бензоат кальция, в присутствии которого и был получен полимер с наиболее высокой вязкостью.

Соединение	LiOH	Li ₂ CO ₃	CaCO ₃	CaO	Бензоат Ca	CaH ₂
Растворимость в DMAA при 20°, г/дл	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	6,70	<0,01

Исходя из этого, для труднорастворимых, но достаточно интенсивно реагирующих с HCl соединений повышения вязкости синтезируемого полимера можно было ожидать при увеличении количества вводимого соединения, так как их взаимодействие с HCl происходит в гетерогенных условиях. Зависимость вязкости ПФТА от количества соединения, введенного в систему, приведена на рис. 2, а.

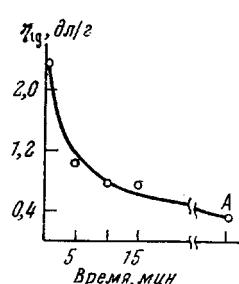


Рис. 1. Зависимость вязкости ПФТА от времени между началом реакции (загрузка ХАТК) и введением в систему Li₂CO₃. Концентрация мономеров по 0,25 моль/л, количество Li₂CO₃ — 1,35 моль/л; A — без Li₂CO₃

Полученные результаты действительно показывают, что с увеличением в системе количества гидроокиси и карбоната лития вязкость полимера заметно возрастает, причем более высокомолекулярный полимер был получен в присутствии карбоната лития. Это, по-видимому, связано с тем, что в первом случае в процессе синтеза полимера на один моль образующегося хлорида лития выделяется 0,5 моля воды, в то время как при использовании LiOH количество воды удваивается. Такое же количество воды выделяется и при использовании CaO, однако вязкость полимера здесь еще ниже. Вероятнее всего причина этого заключается в меньшей растворяющей способности системы DMAA + CaCl₂ (в присутствии малых количеств CaCl₂, т. е. в начале синтеза) по сравнению с системой DMAA + LiCl, поскольку при использовании CaO и CaH₂ происходило очень быстрое выпадение полимера в осадок.

Исследование влияния концентрации исходных веществ на вязкость полимера, получаемого в присутствии Li₂CO₃, показано (рис. 2, б), что наиболее высокомолекулярный полимер так же, как и в системе DMAA + LiCl, получается при концентрации мономеров 0,1—0,3 моль/л.

Взаимодействие HCl с соединениями Li и Ca в DMAA при 20° (Количество введенного соединения 125%)

Продолжительность взаимодействия, мин.	Количество прореагированного HCl (%) при взаимодействии с					
	LiOH	Li ₂ CO ₃	CaO	CaCO ₃	бензоат Ca	CaH ₂
5	100	93,0	99,2	0	100	100
15	—	96,6	99,4	—	—	—
30	—	98,6	100	—	—	—
60	—	99,2	—	0,5	—	—
120	—	—	—	3,4	—	—

Таким образом, введение в ДМАА бензоата кальция и карбоната лития позволяет получать ПФТА, не уступающий по вязкости полимеру, получаемому в присутствии предварительно растворенных в ДМАА хлоридов лития и кальция. При этом следует обратить внимание на возможность получения высокомолекулярного полимера в присутствии Li_2CO_3 , поскольку образование из него хлорида протекает с выделением воды. Это, по-видимому, подтверждает высказанное ранее предположение [5] об отрицательном влиянии соли, растворенной в амидном растворителе, на химизм процесса

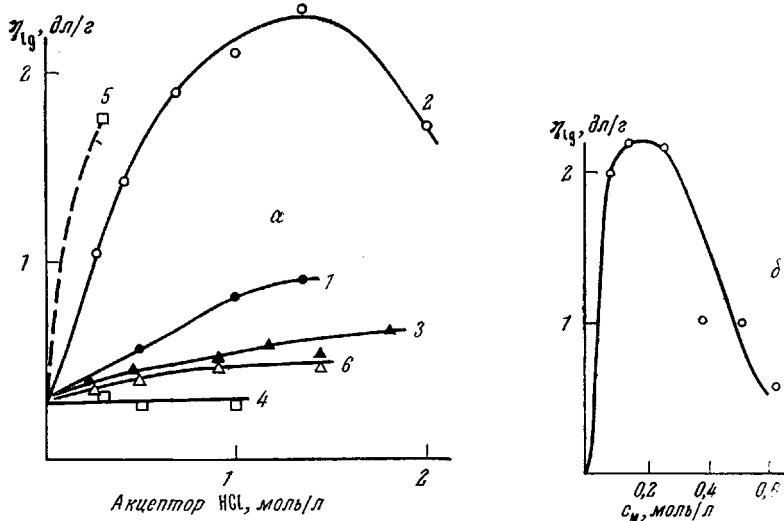


Рис. 2. Зависимость вязкости ПФТА от количества акцептора HCl (а) и от концентрации исходных веществ c_m при синтезе в присутствии 1,35 моль/л Li_2CO_3 (б); а: 1 — LiOH , 2 — Li_2CO_3 , 3 — CaO , 4 — CaCO_3 , 5 — бензоат кальция, 6 — CaH_2

поликонденсации. При использовании Li_2CO_3 поликонденсация начинается в отсутствие соли (LiCl) в системе, благодаря чему, несмотря на выделение воды, ведущей к гидролизу хлорангидрида, вязкость получаемого полимера оказывается даже несколько более высокой, чем при синтезе в растворе LiCl в ДМАА.

ФДА (ч.д.а.), LiOH (х.ч.), Li_2CO_3 (х.ч.), CaO (ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. ДМАА перед синтезом перегоняли при атмосферном давлении. Влажность используемого ДМАА 0,03—0,05%.

Синтез ПФТА проводили так, как это указано в работе [2]. Соединение, связывающее HCl , во всех случаях, за исключением опытов, результаты которых приведены на рис. 1, вводили в систему одновременно с ФДА. Вязкость полимера определяли в H_2SO_4 при 25° для растворов, содержащих 0,5 г полимера в 100 мл.

HCl в ДМАА с вводимыми соединениями определяли путем титрования оставшегося HCl в пробе раствора, отобранной после перемешивания его с этим соединением.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
9 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3232910, 1966; РЖХим, 1967, 14 С182П.
2. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
3. Бельг. пат. 651149, 1965; Chem. Abstrs, 64, 11347, 1966.
4. Ю. Б. Ротенберг, Б. М. Бумагин, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., Б16, 908, 1974.
5. В. М. Савинов, Ю. Б. Ротенберг, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А16, 2076, 1974.