

**О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ЭМУЛЬСИОННОЙ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ К СИНТЕЗУ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИАМИДОВ *пара*-СТРУКТУРЫ**

*Дорофеев В. Т.*

Эмульсионный метод поликонденсации применительно к ароматическим полиамидам впервые использован и достаточно полно изучен Соколовым и сотр. в основном на примере *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК) [1]. Однако в литературе отсутствуют сведения о синтезе этим методом ароматических полиамидов *пара*-структуры. Очевидно, повышенная жесткость цепей макромолекул и способность их к кристаллизации в процессе синтеза делают этот метод малоэффективным применительно к описанным ранее мономерам.

Исследованиями установлено, что дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК), примененный ранее для синтеза

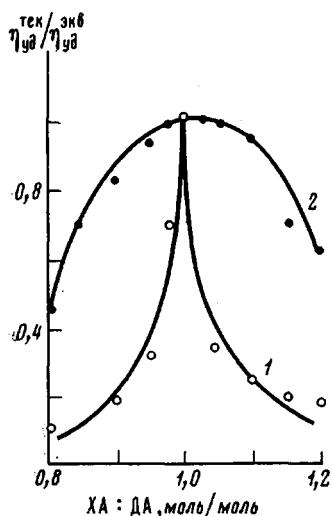


Рис. 1. Зависимость отношения  $\eta_{тек}/\eta_{эк}$  поли-*n*-фенилен-1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этilenамида от соотношения мономеров хлорангидрид (ХА) : диамин (ДА): 1 — поликонденсация в растворе, 2 — эмульсионная поликонденсация

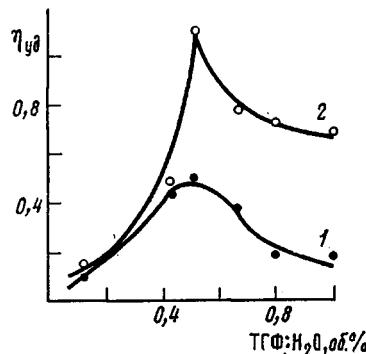


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{тек}$  полиамидов от объемного соотношения компонентов эмульсии: 1 — поли-*m*-фенилен-1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этilenамид, 2 — поли-*p*-фенилен-1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этilenамид

ароматических полиамидов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе [2], может быть использован и для синтеза высокомолекулярных ароматических полиамидов *пара*-структур (η <sub>тек</sub>=0,9—1,1; 0,5%-ный раствор в ДМАА) методом эмульсионной поликонденсации в системе ТГФ — вода — акцептор. Мономеры очищали аналогично работе [2].

Эмульсионную поликонденсацию проводили следующим образом: к водному раствору заданного количества диамина и акцептора при интенсивном перемешивании (2500 об/мин) в течение 10 с вводили раствор дихлорангидрида в ТГФ; процесс вели в течение 5 мин. По окончании синтеза в систему вводили 5-кратный избыток воды, полимер отделяли фильтра-

цией, промывали горячей водой и сушили при 120° 12 ч. О величине ММ полимера судили по вязкости 0,5%-ного раствора в ДМАА.

Вполне естественно было ожидать, что рассматриваемая система будет обладать рядом особенностей, обусловленных спецификой строения примененных мономеров, а также относительно низкой реакционной способностью дихлорангидрида ( $k_{\text{хэтик}}/k_{\text{вх}}=6,1$  против  $k_{\text{хакк}}/k_{\text{вх}}=37,0$  [3]; БХ — бензоилхлорид). Важной особенностью процесса является малая его чувствительность к избытку одного из реагентов (рис. 1). Несмотря на то что не наблюдали полного совпадения экспериментальных точек на кривых зависимости ММ (удельной вязкости) полиамида от соотношения мономеров в случае низкотемпературной поликонденсации в растворе и для исследуемого процесса, последний несомненно является эмульсионным. Полимер максимальной ММ с высоким выходом (95—98%) за очень короткий промежуток времени (60—200 с) образуется при эквимольном соотношении мономеров. Кривая зависимости ММ от избытка одного из мономеров при этом имеет симметричные ветви.

Другой особенностью процесса является то, что наиболее высокомолекулярный продукт образуется при значительном избытке воды (рис. 2). Очевидно, в случае малореакционных хлорангидридов, для которых побочная реакция гидролиза оказывается мало существенной, более четко просматривается роль воды как активатора процесса взаимодействия галогенангидридов с диаминами, на что ранее указывалось в работе [4]. То, что именно кислотная компонента, а не какой-либо другой фактор эмульсионной системы, является ответственной за несколько необычную зависимость, подтверждается аналогичным ходом кривой и в случае *m*-фенилендиамина (рис. 2), для которого подробно изучены [5] параметры системы ТГФ — вода — акцептор и показано, что наличие в органической фазе хлорангидрида кислоты существенно не влияет на характер эмульсионной системы.

В оптимальных условиях синтеза получают порошкообразный полимер, пригодный для переработки в изделия методом компрессионного прессования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 40.
2. Дорофеев В. Т., Соколенко В. Н., Олексюк И. А., Середина Л. А. Синтез и свойства ароматических полиамидов на основе 1,1-ди-хлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена.— Высокомолек. соед. Б., 1978, т. 20, № 10, с. 737.
3. Плясовская С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Относительная реакционноспособность хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот в реакции ацилирования ароматических аминов.— Высокомолек. соед. Б., 1977, т. 19, № 2, с. 135.
4. Соколов Л. Б., Литвиненко Л. М., Логунова В. И., Медведь С. С., Савелова В. А., Ченцова Н. М. Об ускорении процессов полiamидирования в водоорганических средах.— Высокомолек. соед. Б., 1971, т. 13, № 5, с. 359.
5. Соколов Л. Б., Кудим Т. В. Влияние соотношения и состава фаз при эмульсионной поликонденсации ароматических диаминов и дихлорангидридов.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1899.

Днепропетровский химико-технологический  
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию  
19.IX.1980