

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 418, 1942.
2. D. Mangaraj, S. K. Bhanynagar, S. B. Rath. Makromolek, Chem., 67, 75, 1963.
3. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
4. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А19, 1004, 1977.
5. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
6. Д. Данильев, Р. Олберти, Физическая химия, «Мир», 1978, стр. 100.
7. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякина, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., Б18, 569, 1976.
8. Л. Джи, Сб. Химия больших молекул, Изд-во иностр. лит., т. 1, 1948, стр. 132.

УДК 541.64:547.553

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА ИЗ ДИГИДРОХЛОРИДА *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Савинов В. М., Ротенберг Ю. Б., Соколов Л. Б.

Возможность значительного повышения молекулярной массы поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) за счет введения в реакционную систему третичных аминов (ТА) при поликонденсации *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (ХАТК) в растворе амидно-солевого растворителя [1] побудила нас вновь вернуться к рассмотрению синтеза этого полимера из дигидрохлорида *n*-ФДА [2].

Преимущества дигидрохлорида *n*-ФДА как исходного соединения для синтеза ПФТА отмечены в работе [2]. Основное преимущество заключается в том, что из дигидрохлорида *n*-ФДА значительно легче может быть получен полимер, не содержащий продукты окисления *n*-ФДА, отрицательно сказывающиеся на ряде его свойств. К недостаткам дигидрохлорида *n*-ФДА следует отнести его низкую растворимость в амидно-солевых растворителях [3], вследствие чего синтез ПФТА из дигидрохлорида проводили [2] при низкой концентрации мономеров в растворе.

Вследствие использования ТА в раствор амидно-солевого растворителя может быть переведено такое количество дигидрохлорида *n*-ФДА [4], которое оказывается вполне достаточным для получения полимера.

Из данных, приведенных в работах [3, 4], следует, что растворимость дигидрохлорида *n*-ФДА в амидно-солевом растворителе определяется, с одной стороны, количеством соли в этом растворителе, а с другой — количеством ТА, вводимого в систему. Исходя из этого, для выбора оптимального состава реакционной системы была исследована зависимость удельной вязкости ПФТА от количества соли (LiCl) и ТА (α -пиколин) в ней (рис. 1). Из рисунка видно, что наиболее высокомолекулярный полимер был получен при содержании в системе 0,8–1,6 моля LiCl и 3–4 моля α -пиколина на моль дигидрохлорида *n*-ФДА.

Сравнивая результаты, приведенные на рис. 1, *a* с результатами синтеза ПФТА из *n*-ФДА [5], можно отметить, что в обоих случаях состав амидно-солевого растворителя практически одинаков. Это выгодно отличает синтез ПФТА из дигидрохлорида *n*-ФДА с использованием ТА от синтеза его без ТА [2], где соль вводили в амидный растворитель в гораздо большем количестве, обусловленном низкой растворимостью дигидрохлорида *n*-ФДА. Использование меньших количеств соли способствует протеканию побочных реакций на меньшую глубину [6], вследствие чего вязкость полимера увеличивается (рис. 1).

Другой причиной увеличения удельной вязкости ПФТА при синтезе его из дигидрохлорида *n*-ФДА в присутствии ТА, по сравнению с синтезом без ТА [2], является ускорение реакции поликонденсации за счет ТА [1], поскольку, как и в случае синтеза полимера из *n*-ФДА, процесс образования полимера протекает с застудневанием реакционной массы. В связи с этим большое влияние на вязкость получаемого полимера должно оказывать количество и порядок введения в систему ТА [1].

Как видно из результатов, приведенных на рис. 1, б, максимум удельной вязкости полимера приходится на 3–4 моля ТА, взятого для раствор-

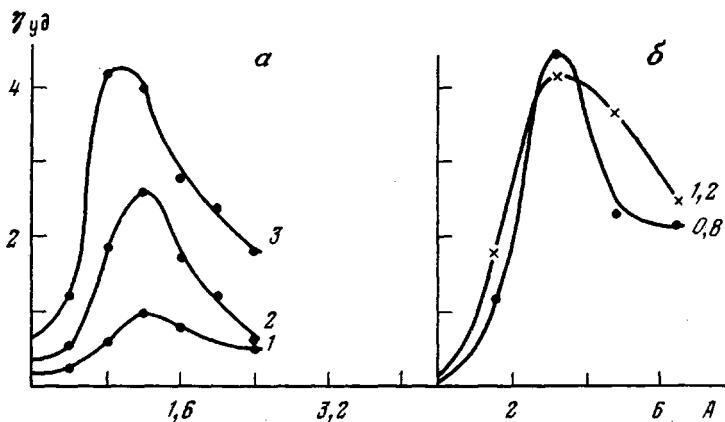


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости ПФТА в H_2SO_4 при 25° от содержания LiCl (а) или α -пиколина (б) в системе при концентрации мономеров 0,25 моль/л:

A — отношения числа молей LiCl (а) или α -пиколина (б) к числу молей $n\text{-ФДА}\cdot 2\text{HCl}$; цифры у кривых обозначают количество α -пиколина (а) и LiCl (б) в молях на моль дигидрохлорида n -фенилендиамина

рения дигидрохлорида *n*-ФДА. При меньшем количестве ТА довольно-трудно достигается количественный перевод дигидрохлорида *n*-ФДА в раствор, при большем — происходит быстрое застудневание реакционной массы, что и ведет к получению полимера с меньшей вязкостью. Учитывая это, представлялось целесообразным осуществить синтез ПФТА с введением ТА в два приема: части на стадии растворения дигидрохлорида *n*-ФДА и части — после смешения мономеров, т. е. уже в процессе поликонденсации.

Первая часть ТА должна обеспечить полное растворение дигидрохлорида *n*-ФДА и оказать минимальное влияние на скорость реакции поликонденсации и связанное с ней время начала студнеобразования. Вследствие этого легче может быть достигнуто тщательное смешение мономеров, необходимое для получения высокомолекулярного полимера [7]. Последующее введение дополнительного количества ТА приводит к ускорению реакции поликонденсации по всему объему реакционной массы и к получению к моменту застудневания ее полимера с большей молекулярной массой. Полученные результаты (таблица) подтвердили эти предположения. Влияние количества дополнительно вводимого ТА на вязкость полимера показано на рис. 2.

Следовательно, использование ТА при синтезе ПФТА из дигидрохлорида *n*-ФДА позволило получить полимер с вязкостью, значительно превышающей вязкость его при синтезе без ТА [2], а также несколько превышающей вязкость полимера, получаемого из *n*-ФДА с использованием ТА [1]. Последнее, по-видимому, обусловлено более высокой степенью чистоты, находящегося в реакционной системе *n*-ФДА, поскольку

для реакции он используется в виде дигидрохлорида — соединения более устойчивого, чем основание *n*-ФДА.

Говоря о преимуществах дигидрохлорида *n*-ФДА, как исходного соединения для синтеза высокомолекулярного ПФТА по сравнению с *n*-ФДА следует отметить различный характер зависимости растворимости этих

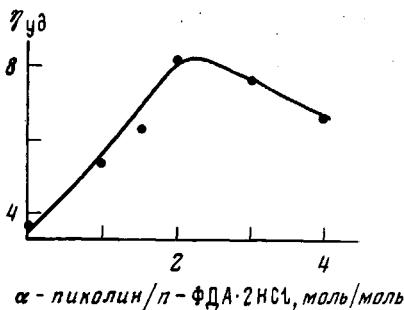


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости ПФТА в H_2SO_4 при 25° от дополнительного количества α -пиколина

Количество ТА при растворении дигидрохлорида *n*-ФДА — 3 моль/моль *n*-ФДА·2HCl, время введения дополнительного количества — после загрузки ХАТК

Рис. 3. Температурная зависимость растворимости β дигидрохлорида *n*-ФДА (1) в диметилацетамиде + LiCl (0,3 моль/л) + α -пиколин (0,5 моль/л) и *n*-ФДА (2) в диметилацетамиде + LiCl (0,3 моль/л)

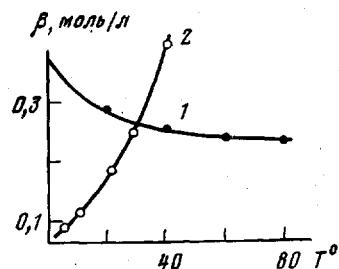


Рис. 3

соединений от температуры в амидно-соловых растворителях (рис. 3). Для дигидрохлорида характерен рост растворимости с понижением температуры, что, как следует из работы [7], благоприятствует получению высокомолекулярного полимера при более высокой концентрации мономеров.

Таким образом, использование дигидрохлорида *n*-ФДА для синтеза ПФТА приводит к получению более высокомолекулярного полимера, чем при синтезе его из *n*-ФДА, с тем же или даже несколько меньшим расходом растворителя.

Исходные вещества. ХАТК (ТУ 6-01-1146-78), дигидрохлорид *n*-ФДА (ТУ 6-09-4115-75) и LiCl безводный (ТУ 6-09-3768-74) использовали без дополнительной очистки; диметилацетамид (ТУ 6-09-537-73 марки х.ч.) высушивали цеолитами типа NaA до влажности 0,03—0,05%. Амидно-соловой растворитель (диметилацетамид + LiCl) готовили по методике работы [5].

Синтез. Синтез полимера проводили в круглодонной двугорлой стеклянной колбе объемом 100 мл с рубашкой и мешалкой. Ниже приведена типичная методика синтеза высокомолекулярного ПФТА. Навеску *n*-ФДА·2HCl (0,9057 г) загружали в колбу и приливали 20 мл диметилацетамида, содержащего 0,3 моль/л LiCl и 0,75 моль/л α -пиколина. Дигидрохлорид *n*-ФДА растворяли 30 мин при перемешивании и охлаждении колбы путем подачи в рубашку воды с температурой 10—15°. Затем к раствору *n*-ФДА·2HCl добавляли эквимольное количество ХАТК (1,0155 г) и дополнительное количество α -пиколина (0,5 моль/л) при интенсивном перемешивании и охлаждении. Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин, затем полимер высаждали дистиллированной водой и отмывали до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы. Отмытый полимер высушивали при 100—110° в течение 10 час.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Зависимость удельной вязкости ПФТА от порядка введения дополнительного количества α -пиколина *

Порядок введения дополнительного количества α -пиколина	η_{sp} ПФТА
Без дополнительного количества	4,50
При растворении дигидрохлорида	3,70
После загрузки ХАТК	8,10
Через 5 мин после загрузки ХАТК	8,15
Через 7 мин "	6,80
Через 10 мин "	5,70

* Количество дигидрохлорида *n*-ФДА 0,25 моль/л; α -пиколина на стадии растворения дигидрохлорида 3 моль/моль дигидрохлорида; дополнительно вводимого α -пиколина — 2 моль/моль дигидрохлорида.

Поступила в редакцию
25 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Ю. Б. Ротенберг, В. М. Савинов, Докл. АН СССР, 250, 1402, 1980.
 2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б15, 309, 1973.
 3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. прикл. химии, 46, 1886, 1973.
 4. Ю. Б. Ротенберг, Е. А. Емелин, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. прикл. химии, 50, 923, 1979.
 5. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
 6. Ю. Б. Ротенберг, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Д. П. Миронов, Д. Ф. Соколова, Высокомолек. соед., А20, 2344, 1978.
 7. В. М. Иванов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А20, 1722, 1978.
-

УДК 541.64:539.2:532.77

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ГРАНИЦ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Волчек Б. З., Пуркина А. В., Власов Г. П.,
Овсянникова Л. А.*

Возможность получения жидкокристаллических растворов жесткоцепных полимеров была предсказана [1] и экспериментально обнаружена [2, 3] для ряда полимеров. Исследование зависимости концентрационных границ существования фаз (изотропная двухфазная и двухфазная жидкокристаллическая) от асимметрии молекул показало, что решеточная модель образования жидкокристаллического порядка не только качественно, но и количественно достаточно хорошо описывает экспериментальные данные [4]. Температурную зависимость концентрационных границ

**Значения v_2 , v_2^* и степени асимметрии p молекул ПБГ в ДМФ
и в условиях отсутствия агрегации**

$M \cdot 10^{-3}$	ДМФ						Истинные		
	25°			110°			v_2	v_2^*	p
	v_2	v_2^*	p	v_2	v_2^*	p			
120	0,43	0,18	67	0,15	не достигается	—	0,18	0,22	54
200	0,12	0,14	87	0,14	0,17	70	0,15	0,18	67
300	0,11	0,12	100	0,135	0,16	76	0,14	0,16	76

существования фаз, экспериментально определенную для ряда жесткоцепных полимеров [5, 6], обычно сопоставляют с теоретически рассчитанной зависимостью этих границ от параметра κ в уравнении Флори – Хаггинса. Однако при сравнении этих диаграмм, несмотря на их подобие, наблюдаются не только количественные, но и качественные расхождения. Основным является экспериментально наблюдаемая (рис. 1) зависимость от температуры границ узкой бифазной области, которая для большинства систем соответствует значениям $\kappa \leq 0$. Теоретически левая граница этой области (изотроп – двухфазная система) практически не зависит от κ , а правая (двуфазная система – полностью жидкокристаллический раствор) понижается при возрастании абсолютного значения κ . В шкале температур узкая бифазная область – это область температур выше комнатной. При исследовании жидкокристаллических растворов поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) в ДМФ, поли- ϵ -карбобензокси-*L*-лизина (ПКБЛ) в ДМФ и поли-*n*-фенилентерефталамида в серной кислоте было обнаружено [5, 6] почти параллельное изменение обеих границ в сторону повышения граничных концентраций с ростом температуры (рис. 1).

В настоящем сообщении исследовано влияние температуры на концентрационные границы узкой бифазной области на диаграмме фазовых равновесий. Это позволит, используя полученные ранее зависимости концентрационных границ существования фаз от асимметрии молекул в