

РАСТВОРИМОСТЬ СМЕСЕЙ ДИГИДРОХЛОРИДОВ ДИАМИНОВ  
С ДИАМИНАМИ-ОСНОВАНИЯМИ И СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ  
В АМИДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М., Емелин Е. А.,  
Короткова Л. И.

Возможность частичной замены диаминов-оснований на их соли, в частности дигидрохлориды, при синтезе ароматических полiamидов в амидных растворителях рассмотрена в работе [1]. Было также показано, что обязательным условием получения высокомолекулярного полимера является полный перевод используемых аминосоединений в раствор до введения в него дихлорангидрида кислоты [2, 3].

В связи с тем, что подобная частичная замена диамина на соль наиболее целесообразна в случае синтеза сополимеров на основе двух диаминов (в виде соли может быть использован диамин нестабильный или труднополучаемый в виде основания), нами были исследованы условия перевода в раствор ряда дигидрохлоридов диаминов в присутствии различных диаминов-оснований и возможность синтеза сополиамидов различного состава с использованием этих смесей.

Была исследована растворимость дигидрохлоридов *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА·2 HCl), *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА·2 HCl) и гексаметилендиамина (ГМДА·2 HCl) в присутствии следующих диаминов: *m*-ФДА, *n*-ФДА, 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфонов (3,3-ДДФС и 4,4'-ДДФС), 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-ДДФМ), 4,4'-диаминодифенилоксида (4,4'-ДДФО) и ГМДА в одном из наиболее широко применяемых для синтеза полiamидов растворителе — ДМАА.

При выборе компонентов смеси (диамин+дигидрохлорид) помимо выяснения условий перевода дигидрохлорида в раствор, учитывали также целесообразность получения на основе этих смесей гомополиамидов или сополимеров различного состава.

Из табл. 1 видно, что полный перевод дигидрохлорида в раствор возможен лишь начиная с эквимольного соотношения между дигидрохлоридом и диамином; для смесей 4, 5 и 9 переход дигидрохлорида в раствор наблюдается при большом избытке диамина-основания; смеси 1 и 10 не образуют гомогенного раствора при любом соотношении между диамином и дигидрохлоридом. Наличие нерастворимого аминосоединения приводит к понижению молекулярной массы образующихся сополиамидов.

Анализ продуктов, находящихся в растворе и осадке, показал, что растворимой формой использованных дигидрохлоридов ароматических диаминов в ДМАА в присутствии диамина-основания является моногидрохлорид диамина, а в осадке обычно находится исходный дигидрохлорид (табл. 2). Наличие осадка в смесях 1 и 2 (табл. 1) при малом содержании в них дигидрохлорида обусловлено неполным растворением диамина-основания (отсутствие в осадке хлора) ввиду меньшей растворимости *n*-ФДА и ГМДА в ДМАА по сравнению с *m*-ФДА и 3,3'- и 4,4'-ДДФС (растворимость их <1 моль/л).

Полученные результаты показывают, что основным условием перевода дигидрохлоридов в раствор амидного растворителя в присутствии диамина-основания является возможность протекания реакции



в результате которой образуется моногидрохлорид диамина. Глубина протекания этой реакции определяется количеством диамина-основания и его основностью. При практически одинаковой основности диаминов, находя-

Таблица 1

**Результаты синтеза полиамидов из смесей дигидрохлоридов диаминов с диаминами-основаниями и растворимость этих смесей ДМАА при 20°<sup>c</sup>**  
**(Суммарное содержание аминосоединений 1 моль/л)**

Опыт, №	Компоненты смеси		Дигидро- хлорид *	Вязкость полиамидов ( $\eta_{lg}$ , дл/г) и растворимость смесей диаминов с дигидрохлоридами при содержании дигидрохлорида в смеси, мол. %								
	дигидрохлорид	диамин		100	70	60	50	40	30	20	10	0
1	<i>m</i> -ФДА·2HCl	ГМДА	ХАИК	0,10(о)	0,10(о)	0,12(о)	0,12(о)	0,12(о)	0,10(о)	0,17(о)	0,14(о)	0,16(о)
2	То же	<i>n</i> -ФДА	ХАИК	— (о)	0,31(о)	0,42(о)	0,87(р)	0,84(р)	— (р)	1,09(р)	1,05(о)	1,07(о)
3	»	<i>m</i> -ФДА	ХАИК	0,33(о)	0,54(о)	0,69(о)	1,52(р)	1,40(р)	1,35(р)	1,43(р)	1,38(р)	1,32(р)
4	»	3,3'-ДДФС	ХАТК	0,24(о)	0,35(о)	0,36(о)	0,45(о)	0,66(о)	0,59(о)	0,76(о)	0,98(р)	1,13(р)
5	»	4,4'-ДДФС	ХАТК	0,24(о)	— (о)	0,45(о)	0,55(о)	0,72(о)	0,76(о)	0,73(о)	1,05(р)	1,18(р)
6	<i>n</i> -ФДА·2HCl	<i>n</i> -ФДА	ХАИК	0,28(о)	— (о)	0,61(о)	1,60(р)	1,32(р)	1,12(о)	1,15(о)	— (о)	1,18(о)
7	То же	<i>m</i> -ФДА	ХАИК	0,28(о)	0,19(о)	— (о)	1,22(р)	1,31(р)	1,10(р)	— (р)	1,22(р)	1,35(р)
8	»	ДДФО	—	— (о)	— (о)	— (о)	— (р)					
9	»	ДДФМ	—	— (о)	— (о)	— (о)	— (о)	— (о)	— (р)	— (р)	— (р)	— (р)
10	ГМДА·2HCl	<i>m</i> -ФДА	ХАИК	— (о)	— (о)	— (о)	— (о)	0,16(о)	0,21(о)	0,19(о)	0,36(о)	1,35(р)

\* ХАИК и ХАТК — дихлорангидриды изо- и терефталевой кислот.

Примечание. В скобках указан вид смесей диаминов с дигидрохлоридами: о — раствор с осадком, р — раствор без осадков.

щихся в системе, переход дигидрохлорида в моногидрохлорид будет иметь место до соотношения между диамином и дигидрохлоридом, равного 1 : 1; при меньшей основности диамина глубина протекания указанной реакции будет меньше, что потребует увеличения количества диамина или уменьшения количества дигидрохлорида в смеси. При основности диамина, превышающей основность диамина, образующего дигидрохлорид, реакция будет протекать до образования дигидрохлорида этого диамина с выпадением его в осадок (смесь *m*-ФДА · 2 HCl + ГМДА).

Исходя из этого и на основании результатов, приведенных в табл. 1, исследованные диамины можно расположить в следующем порядке по уменьшению их основности в среде ДМАА: ГМДА — *n*-ФДА — *m*-ФДА — ДДФО — ДДФМ — 3,3'- и 4,4'-ДАДФС.

Таблица 2

Содержание хлора в продуктах, выделенных из смесей дигидрохлоридов с диаминами в ДМАА

Компоненты смеси		Анали- зируе- мый про- дукт *	Содержание хлора в продуктах, образующихся из смеси дигидрохлорид + диамин, мол. % **							
дигидрохлорид	диамин		100+0	70+30	60+40	50+50	40+60	30+70	20+80	10+90
<i>n</i> -ФДА · 2HCl	<i>n</i> -ФДА	р	—	24,09	24,02	24,35	24,01	24,62	23,00	23,55
		о	38,94	37,7	38,2	—	—	—	—	—
<i>m</i> -ФДА · 2HCl	<i>m</i> -ФДА	р	—	—	—	25,93	25,40	25,20	25,68	24,79
		о	38,27	38,16	38,48	—	—	—	—	—
То же	3,3'-ДДФС	р	—	—	—	—	—	—	—	—
		о	39,12	39,32	38,72	39,20	38,29	37,16	37,21	—
»	4,4'-ДДФС	р	—	—	—	—	—	—	—	—
		о	39,19	38,55	38,90	39,03	38,35	36,66	35,49	—

\* р — продукт, выделенный из гомогенного раствора путем добавления осадителя (хлороформа); о — осадок, образованный при растворении смеси дигидрохлорида с диамином.

\*\* Теоретическое содержание хлора в гидрохлоридах диаминов: дигидрохлорид — 39,22%, моногидрохлорид — 24,57% (для *n*- и *m*-фенилендиаминов); дигидрохлорид — 29,43%, моногидрохлорид — 14,72% (для 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфонов).

Для подтверждения данного вывода потенциометрическим методом была оценена относительная основность диаминов в ДМАА. Поскольку прямое титрование аминооснований в ДМАА приводит к потере водородной функции стеклянного электрода, то относительные значения потенциалов полунейтрализации  $\Delta E_{0,5}$  находили по разности между потенциалом полунейтрализации хлорной кислоты  $E_{0,5} \text{ HClO}_4$  и хлорнокислой соли диамина  $E_{0,5}$ .

$$\Delta E_{0,5} = E_{0,5} \text{ HClO}_4 - E_{0,5}$$

В качестве титранта в данном случае использовали 0,05 м. раствор триэтиламина в диоксане.

Следует оговориться, что за исключением *n*- и *m*-ФДА на кривых титрования наблюдался только один скачок потенциала, соответствовавший нейтрализации избытка  $\text{HClO}_4$  и хлорнокислых солей диаминов. Однако Альбертом и Сержентом было показано, что в случае близких значений констант ионизации бифункциональных соединений константы, найденные из кривых титрования в начале и в конце суммарной нейтрализации обеих групп, мало отличаются от констант, рассчитанных по методу Нойеса [5]. Поэтому считаем возможным для нахождения относительной силы разных аминогрупп диамина использовать значения  $E_{0,5}$ , соответствующие 25%- и 75%-ной степени нейтрализации аминогрупп основания.

Расход титранта на нейтрализацию избытка  $\text{HClO}_4$  и соли диамина рассчитывали на основании резкого изменения потенциала, соответствующего нейтрализации суммарной кислотности и массы диамина, взятой на анализ (теоретический расход).

В случае определения  $\Delta E_{0,5}$  гексаметилендиамина, близкого по основным свойствам к триэтиламину, на кривой титрования наблюдался один

скачок потенциала, соответствовавший нейтрализации избытка  $\text{HClO}_4$ . Для нахождения  $E_{0,5}$  в этом случае использовали ветвь кривой после точки эквивалентности.

Из результатов, приведенных в табл. 3, можно видеть, что соотношение основных свойств рассматриваемых диаминов в среде ДМАА такое же, как в воде, что дает возможность (зная константы диссоциации диаминов в воде) целенаправленно подходить к выбору компонентов смеси дигидрохлорид — диамин и их количества при синтезе сополиамидов, учитывая, что наличие нерастворенного аминосоединения ведет к понижению молекулярной массы образующегося полимера (табл. 1).

Таблица 3  
Основность ароматических диаминов

Диамин	$\Delta E_{0,5}$ , мВ (ДМАА)		pK <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> O), литературные значения		
	I	II	I	II	литература
Гексаметилендиамин *	337	316	10,5 ср.	—	[4]
<i>n</i> -Фенилендиамин	212	33	6,08	3,25	[5]
<i>m</i> -Фенилендиамин	103	23	4,88	2,65	[5]
4,4'-Диаминодифенилоксид	88	26	5,18	4,00	[8]
			4,75	3,74	[7]
4,4'-Диаминодифенилметан	79	32	5,16	4,29	[8]
			4,90	4,20	[9]
			4,68	4,18	[7]
3,3'-Диаминодифенилсульфон	26	—	3,07	1,92	[7]
			2,90	2,20	[9]
4,4'-Диаминодифенилсульфон	23	—	2,50	2,20	[10]
			2,40	1,40	[9]
			2,01	1,02	[7]
			1,87	—	[6]

\* Использовали в виде уксуснокислой соли.

Примечание. I и II — первая и вторая аминогруппы соответственно.

Таким образом, при синтезе ароматических полиамидов часть диамина можно заменить на его дигидрохлорид, или при получении сополиамидов один из двух диаминов может быть использован в виде солянокислой соли. Это не приведет к уменьшению молекулярной массы сополимера, если соль диамина будет полностью переведена в раствор за счет взаимодействия ее с диамином-основанием.

Использовали отечественные реагенты без дополнительной очистки; ДМАА высушивался цеолитами до влажности <0,05%.

Продукты для анализа на содержание хлора выделяли из раствора путем осаждения хлороформом, промывали хлороформом и высушивали.

Для определения  $E_{0,5}$  0,1 ммоль диамина растворяют в 25 мл ДМАА, приливают сюда 1,2 мл 0,25 м. диоксанового раствора  $\text{HClO}_4$  и проводят потенциометрическое титрование 0,05 м. раствором ТЭА в диоксане.

Параллельно выполняют титрование в отсутствие диамина.

Синтез полиамидов проводили по методике [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 772.
- Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1722.
- Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 4, с. 309.
- Турецкий Л. В., Соколов Л. Б., Никонов В. З. В кн.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М.: Наука, 1964, с. 107.
- Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964, с. 142.
- Хасимото С., Койде Т., Синамото Ж. Кобунси Караку, 1965, т. 22, с. 22.
- Пreston Дж., Bach X., Clements Дж. В кн.: Мономеры для поликонденсации/Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976, с. 459.
- Титов Е. В., Корнегжевская Н. Г., Попова Р. С., Литвиненко Л. М. Укр. хим. журн., 1971, т. 37, с. 790.

9. Емелин Е. А., Соколов Л. Б., Гитис С. С. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула, 1976, вып. 7, с. 56.  
 10. Кальниш К. К., Федорова Е. Ф., Новожилова И. В., Беленъкий Б. Г., Котон М. Н. Докл. АН СССР, 1970, № 2, с. 364.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
3.IV.1985

УДК 541(14+64)

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОХРОМИЗМА ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНОВ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ОСНОВНУЮ ЦЕПЬ ПОЛИЭФИРОВ

Арсенов В. Д., Мальцев С. Д.

Введение фотохромных индолиноспиропиранов в основную цепь полиэфиров приводит к замедлению термической реакции окрашенной формы, возникающей при УФ-облучении полимерных пленок [1]. Замедление реакции связано с дальнейшим ограничением подвижности молекул спиропирана по сравнению с молекулами, ковалентно-связанными в боковой цепи полимера. Повышенная термическая стабильность окрашенной формы наблюдается как в высокоэластическом состоянии полимера, где фотохромные свойства спиропиранов приближаются к таковым в растворе, так и в стеклообразном состоянии. В последнем случае термическая реакция определяется релаксационными свойствами полимера и протекает со скоростью, зависящей от строения полимера, размера фотохромной молекулы и от предварительной обработки полизэфирной пленки посредством отжига, ориентирования, фотооблучения выше  $T_c$  полимера и последующего замораживания до температуры ниже  $T_c$  [2-4].

В настоящей работе исследована возможность дальнейшей термической стабилизации окрашенной формы индолиноспиропирановых полизэфиров, а также рассмотрена реакция фотоокрашивания полизэфирных пленок, количественные данные для которой отсутствуют в литературе.

Исследовали пленки полизэфиров на основе дифенилолпропанна, дихлорангидрида пимелиновой или адипиновой кислот и бисспиропирана (Ia, б) или моноспиропирана (IIa, б), полученные по методу межфазной поликонденсации [5, 6] в присутствии катализатора метилтрифенилfosfonийбромида (табл. 1). Пленки полизэфиров Ia, б и IIa, б сравнивали с модельными твердыми растворами бисспиропирана (Iв) или моноспиропирана (IIв) приведенной ниже формулы в полизэфирах на основе дифенилолпропанна и дихлорангидрида пимелиновой (ПКД) или адипиновой кислоты (АКД). Изучены также растворы полизэфиров Ia и IIa в сопоставлении с растворами спиропиранов Iв и IIв в бензоле и метаноле при концентрации спиропирана (1-5) ·  $10^{-5}$  моль/л.

Таблица 1  
Характеристики полимеров

Полимер	Содержание фотохрома, мол. %	$T_c$ °	[n] *, дл/г
Ia	3,8	55 [5]	0,36
Iб	3,7	75-80 [5]	-
IIa	3,8	39	0,285
IIб	2,2	-	0,20
ПКД	-	60 [6]	0,45
АКД	-	85 [6]	0,30

\* При 25° в 1,1,2,2-тетрахлорэтане.