

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОМОЧЕВИН

О. Я. Федотова, Мао Бин-цзюань

В предыдущих сообщениях [1—3] нами был описан ряд *N*-замещенных полиамидов из *N,N'*-диэтил-, *N,N'*-дипропил- и *N,N'*-дибутилзамещенных 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметанов и дикарбоновых кислот. Эти полиамиды термопластичны, низкоплавки (т. пл. 56—90°) и сравнительно низкомолекулярны (мол. вес 2700—3100).

В данной работе описывается синтез и исследование нового типа полимеров из указанных выше полиамидов и диизоцианатов, у которых за счет увеличения молекулярного веса и возникновения водородных связей повысилась теплостойкость, наряду с сохранением других свойств, в частности адгезии. Реакция диизоцианатов с полиамидами, имеющими обе концевые группы —COOH, приводящая к получению полиамидов с более высоким молекулярным весом, была описана Лосевым, Федотовой и Аскарковым [4]. Для увеличения молекулярного веса была использована также реакция полиамидов с эпоксистололами. В данной работе для осуществления реакции полиамидов с диизоцианатами были применены *N*-замещенные полиамиды, полученные при эквимолекулярном соотношении исходных диамина и кислоты и имеющие соответственно этому концевые группы —NHR и —COOH. Рассматривая полиамид такого строения как высокомолекулярную аминокислоту можно было ожидать, что диизоцианат будет реагировать с обеими концевыми группами.

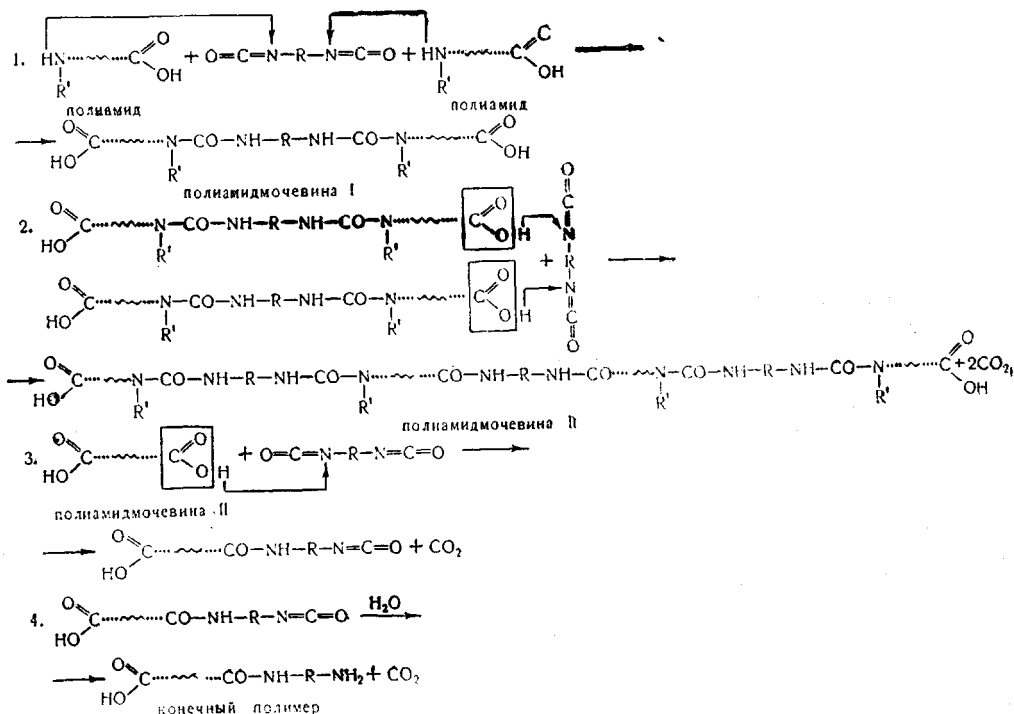
Наибольшей реакционной способностью диизоцианаты обладают по отношению к аминам > воде > спиртам > кислотам > фенолам. Как известно, при реакции диизоцианатов с диаминами образуются полимочевины, а с дикарбоновыми кислотами — полиамиды, причем в последнем случае одновременно выделяется углекислый газ.

Реакцию *N*-замещенных полиамидов с гексаметилен- и *m*-толуиленидиизоцианатами проводили при различных температурах и различной продолжительности процесса в расплаве и в растворе. В результате ряда опытов были получены полимеры с молекулярным весом, в 4—5 раз большим по сравнению с исходными полиамидами, что объясняется возможностью реакции диизоцианатов с обеими концевыми группами полиамида; в противном случае молекулярный вес не превышал бы молекулярного веса исходных полимеров более чем в 2 раза (табл. 1).

Во время реакции наблюдается выделение углекислого газа, образующегося в результате реакции диизоцианата с карбоксильной группой полиамида.

В описанных ниже условиях при реакции диизоцианатов с *N*-замещенными полиамидами были получены линейные плавкие и растворимые полимеры, которые по химическому строению могут быть названы полиамидомочевинами. Они имеют концевые группы —NH₂ и —COOH, которые определены аналитически.

Одной из вероятных схем протекающих реакций является следующая:



Последняя реакция протекает при очистке полимера.

Полученные полиамидомочевины представляют собой полупрозрачные термопластичные полимеры светло-желтого цвета. Возникновение водородных связей в молекулах этих полимеров приводит к повышенной теплостойкости и снижению растворимости по сравнению с исходными полиамидами. Полиамидомочевины растворяются лишь в крезоле и диметилформамиде и набухают в бензоле, бензине, толуоле, ксилоле, хлорбензоле, дихлорэтане, хлороформе, уксусной и муравьиной кислотах и не растворяются и не набухают в метаноле и ацетоне. Удельные вязкости полимеров лежат в пределах 0,27—0,31, а молекулярные веса равны 15 000—20 000 (табл. 1).

Таблица 1

Свойства полиамидомочевин, полученных в расплаве

Исходные вещества ¹	Температура реакции в расплаве, °С	Температура плавления, °С	d_4^{20}	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	Мол. вес вискозиметрический	Мол. вес по конечным группам
Э Г	85	180—183	1,092	0,308	19 000	16 800
П Г	110	220—224	1,082	0,303	18 600	16 700
Б Г	140	245—248	1,080	0,314	19 300	17 200
Э Т	80	240—242	1,110	0,268	17 000	15 300
П Т	113	277—280	1,099	0,276	17 700	15 150
Б Т	140	295—300	1,094	0,278	17 800	15 800

¹ Э — поли-3,3'-диметилдифенилметансебацян-N,N'-диэтилаид; П — поли-3,3'-диметилдифенилметансебацян-N,N'-дипропилаид; Б — поли-3,3'-диметилдифенилметансебацян-N,N'-дибутилаид; Г — гексаметилендиизоцианат; Т — м-толуилендиизоцианат.

Полиамидомочевины из м-толуилендиизоцианата и N-замещенных полиамидов в силу своего химического строения имеют более высокие температуры плавления и более хрупки, чем полиамидомочевины из гексаметилендиизоцианата и соответствующих N-замещенных полиамидов.

При синтезе полиамидомочевин в растворителях наблюдается зависимость скорости реакции и выхода полимера от наличия растворителя, его природы и концентрации (табл. 2, 3, 4). Известно, что реакция диизоцианатов с низкомолекулярными диаминами происходит при комнатной температуре [5]. Реакция диизоцианатов с полиамидами протекает лишь при более высокой температуре, что является следствием большей вязкости среды.

Таблица 2

Зависимость выхода и удельной вязкости полиамидомочевин от природы растворителя (время релаксации 20 час.)

Растворитель	Температура реакции, °С	Выход, % от суммы исходных веществ	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора
Апетон	56—57	39,2	0,303
Бензол	80	49,2	0,27
Хлорбензол	130—132	0,0	—

Таблица 3

Зависимость выхода и молекулярного веса полиамидомочевин от продолжительности реакции в бензоле

Продолжительность реакции, часы	Выход, % к сумме исходных веществ	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора	Мол. вес вискозиметрический	Мол. вес по конечным группам
5	27,5	0,303	18 600	16 700
10	37,6	0,30	18 300	17 100
15	44,2	0,28	18 000	17 000
20	49,2	0,31	18 400	17 100
25	49,4	0,29	18 100	16 800

Таблица 4

Свойства полиамидомочевин, полученных в бензоле

Исходные вещества ¹	Т. пл., °С	d_4^{20}	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора	Выход, вес. % к сумме исходного вещества
Э Г	183—185	1,095	0,30	49,3
П Г	223—225	1,082	0,30	41,6
Б Г	243—246	1,079	0,31	35,4
Э Т	244—248	1,115	0,268	48,0
П Т	275—279	1,100	0,267	41,9
Б Т	300—305	1,094	0,27	36,5

¹ Обозначения см. табл. 1; температура 70°; продолжительность 20 час.

Если сравнить температуры, при которых реагируют различные N-замещенные полиамиды с диизоцианатами, то можно сделать вывод о сравнительной реакционной способности полиамидов в зависимости от числа углеродных атомов в замещающем радикале. С увеличением длины замещающего радикала при почти одинаковом молекулярном весе уменьшается реакционная способность полиамидов (табл. 1).

При исследовании полидисперсности полиамидомочевин по молекулярному весу оказалось, что они более монодисперсны, чем соответствующие полиамиды (рис. 1 и 2).

Термомеханические свойства, определенные на консистометре Хеплера (рис. 3), показывают, что все исследованные полиамидомочевины обладают достаточной гибкостью цепи, выражающейся областью высокоэластического состояния. Протяженность этой области зависит от числа

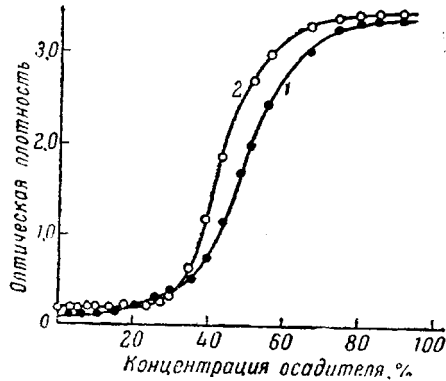


Рис. 1. Интегральные кривые распределения, определенные турбидиметрическим методом:

1 — поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-диэтиламид; 2 — полиамидомочевина из поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-диэтиламида и гексаметилендиизоцианата

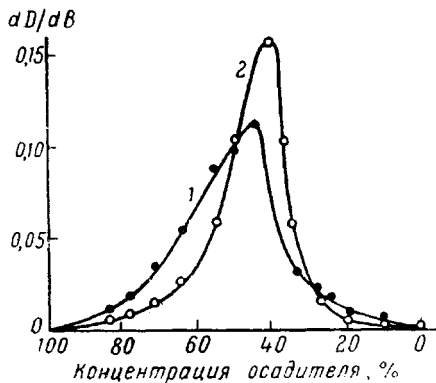


Рис. 2

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения; обозначения те же, что и для рис. 1

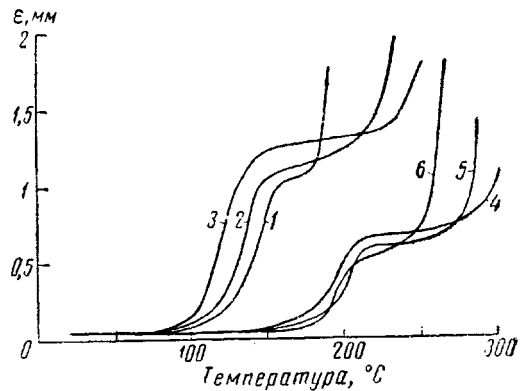


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость деформации от температуры:

1 — полиамидомочевина из поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-диэтиламида (поламид I) и гексаметилендиизоцианата; 2 — то же из поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-дипропиламида (поламид II) и гексаметилендиизоцианата; 3 — то же из поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-дибутиламида (поламид III) и гексаметилендиизоцианата; 4, 5 и 6 — полиамидомочевины из толуиленидиизоцианата и полиамидов I, II и III соответственно

углеродных атомов в заместителе при азоте и увеличивается с увеличением последнего. Кривые зависимости деформации от температуры для полимочевин из *m*-толуиленидиизоцианата и N-замещенных полиамидов сдвинуты в область более высоких температур. Зависимость же протяженности области высокоэластического состояния от числа углеродных атомов в замещающем радикале сохраняется для обоих рядов полиамидомочевин. При сравнении термомеханических кривых арилалифатических полиамидомочевин (ЭГ, ПГ и БГ) с ароматическими (ЭТ, ПТ и БТ) наблюдается большая жесткость и теплостойкость последних.

Экспериментальная часть

Синтез полиамидомочевин в расплаве. Эквивалентные количества тонкоизмельченного поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-диэтиламида и гексаметилендиизоцианата или толуилендиизоцианата загружали в реакционный сосуд, где при перемешивании нагревали вначале до 65°, а затем до 85°. При 85° наблюдалось обильное выделение CO₂, после чего реакционная масса из жидкого состояния переходит в твердое. Дальнейшее нагревание не вызывает никаких изменений. Для получения полиамидомочевин из поли-3,3'-диметилдифенилметансебацин-N,N'-дипропил(или дибутил)-амидов необходимо повысить температуру соответственно до 110° и 140° (табл. 1).

Синтез полиамидомочевин в растворителях. В качестве растворителей использовали сухие ацетон, бензол и хлорбензол. Реакцию проводили в 10%-ных растворах, а в случае хлорбензола — в 3%-ном растворе (так как растворимость исходных веществ в нем очень низка) на водяной бане при температурах кипения растворителей в течение ~20 час. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали ацетоном или бензолом и высушивали. Для исследования полимеры пересаждали из крезоло спиртом. Выходы не превышали 50% (табл. 2 и 3). Молекулярный вес полиамидомочевин определяли вискозиметрическим методом в крезоле и рассчитывали по формуле Коршака и Павловой [6].

$$\eta_{уд} / c = 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1,26}, \quad \tau_c = 5 \text{ з/л.}$$

Молекулярный вес полиамидомочевин определяли также химическим методом (титрованием концевых карбоксильных групп), причем данные обоих определений почти совпадали.

Полидисперсность полиамидомочевин и исходных полиамидов определяли турбидиметрическим титрованием (по мутности). Получена интегральная кривая распределения в координатах: изменение оптической плотности (D) — концентрация осадителя (B); дифференциальная кривая распределения дана в координатах

$$dD/dB = B.$$

Кривые зависимости величины деформации от температуры определяли на консистометре Хеплера.

Выводы

1. Впервые получены полимеры из поли-3,3'-диметилдифенилметан-N,N'-диэтил-, -дипропил- и -дибутиламидов и гексаметилендиизоцианата (ЭГ, ПГ, БГ), а также *m*-толуилендиизоцианата (ЭТ, ПТ, БТ), которые в соответствии с химическим строением можно назвать полиамидомочевинами.

2. Установлено, что реакция полиамидов с диизоцианатами происходит как по иминной группе, так и по карбоксильной концевым группам, с образованием полиамидомочевин, причем молекулярный вес полимеров увеличивается в 4—5 раз по сравнению с молекулярным весом исходных полиамидов.

3. Реакция диизоцианата с полиамидом протекает в расплаве и в растворе, причем в первом случае с большим выходом, при умеренных температурах, зависящих от строения полиамида.

4. Скорость реакции в растворителе зависит от природы растворителя и концентрации раствора.

5. Образующиеся полиамидомочевинны более монодисперсны по молекулярному весу, чем исходные полиамиды.

6. Определение зависимости величины деформации от температуры показало, что новые полимеры имеют температуры течения, лежащие в области 150—200° (ЭГ, ПГ, БГ) и 220—250° (ЭТ-6, ПТ, БТ), и обладают ясно выраженными областями высокоэластического состояния, которых не наблюдалось у исходных полиамидов.

7. Протяженность области высокоэластического состояния зависит от числа углеродных атомов в заместителе при атоме азота и увеличивается с увеличением последнего. Эта зависимость сохраняется для обоих рядов полиамидомочевин.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. А. Аскарлов, Л. Н. Седов, Ж. общ. химии, 28, 775, 1958.
2. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскарлов, Р. Г. Костина, Ж. общ. химии, 29, 672, 1959.
3. О. Я. Федотова, Мао Бин-цюань, Высокомолек. соед., 2, 952, 1960.
4. М. А. Аскарлов, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1956.
5. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко и др., Высокомолек. соед., 1, 1686, 1959.
6. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1107.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYAMIDOUREA

O. Ya. Fedotova, Mao Bin-tsoan

Summary

Polymers not described heretofore have been obtained from poly-3,3'-dimethyldi-phenylmethanesebac-N,N'-diethyl/dipropyl/dibutyl amides and hexamethylenediisocyanate (EG, RPG, BG) as well as tolylene diisocyanate (ET, PT, BT). The reaction of the polyamides with diisocyanates has been found to take place both at the imino and at the carboxyl end groups with the formation of polyamidoureas, the molecular weight of the polymer increasing by 4—5 fold in comparison with that of the starting materials. The reaction of diisocyanate with the polyamide takes place in the melt and in solution, the yield being higher in the first case at moderate temperatures, the values of which depend upon the structure of the polyamide. Determination of the strain-temperature relation showed that the new polymers have flow temperatures in the region of 150—200° (EG, PG, BG) and 220—250° (ET, PT, BT) and also clearly defined high elastic regions, absent in the initial polyamides.