

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ ПОЛИАМИДОВ

А. Н. Быков

Придание цвета высокомолекулярным соединениям непосредственно в процессе их синтеза имеет большое практическое и теоретическое значение. При этом не только расширяется список новых и практически ценных полимеров, но и устраивается операция крашения смолы полимера или изделия из него. Благодаря тому, что цветной компонент входит непосредственно в состав макромолекулы полимера, его окраска становится как бы «естественной» и очень прочной окраской самого полимера.

В литературе имеется ряд указаний на получение окрашенных полимеров путем крашения в массе, введения различных пигментов в расплав или раствор полимера, что ничего общего не имеет с признаком цвета полимеру в процессе его синтеза из мономеров. Мы оставляем в стороне и вопрос придания цвета полимеру путем его модификации, как это описано многими авторами.

Получение цветного полимера, где цвет был придан полиэфиру в процессе его синтеза, было описано Коршаком и Виноградовой [1]. Авторы получили цветные полиефиры путем поликонденсации диметиловых эфиров азобензол-3,3'-и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот с рядом жирных гликолей в присутствии гидроокиси лития в качестве катализатора.

Фрунзе, Коршак, Курашев, Колесников и Жубанов [2] путем поликонденсации окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина с алифатическими и ароматическими диаминами также получили ряд окрашенных полимеров. Нами недавно синтезированы и исследованы свойства ряда цветных поликарболактамов, полученных в результате использования в качестве стабилизаторов при полимеризации капролактама цветных диаминов и дикарбоновых кислот [3].

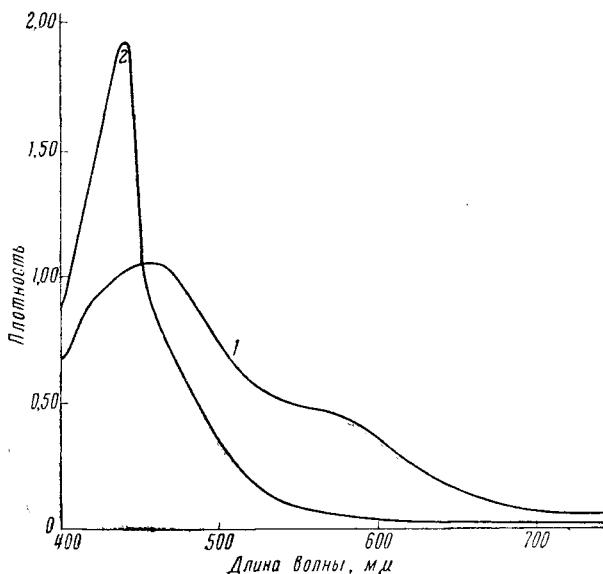
В данной работе описываются синтез и свойства цветных полииамидов, полученных нами путем поликонденсации алифатических дикарбоновых кислот и цветных диаминов и цветных, синтезированных нами, азобензолдикарбоновых кислот и алифатических нецветных диаминов, а также смешанных цветных полииамидов.

Экспериментальная часть¹

Цветные азобензолдикарбоновые кислоты I и II были синтезированы нами диазотированием антрациновой (кислота I) и *n*-аминобензойной кислот (кислота II) с последующим азосочетанием соли диазония с молекулой той или другой аминобензойной кислоты.

Обе цветные дикарбоновые кислоты были очищены растворением в растворе соды и последующим высыпыванием разбавленной соляной кислотой. При этом обе кислоты выпадают нацело без изменения окраски. В кислотах было определено количество карбоксильных групп, температура плавления и другие свойства, описанные ранее [3].

¹ В экспериментальной части работы принимал участие К. С. Никольский.



Спектрофотометрические кривые поглощения:
1 — цветного полиамида, полученного поликонденсацией сеабациновой кислоты с хризандином; 2 — чистого хризандина

Свойства цветных полиамидов

Исходные вещества		Дикарбоновая кислота	Диамин	Температура размягчения, °C		Удельный вес	Относительная вязкость 1%ного раствора	Цвет	Растворимость	Прядильность
Себациновая	Сафранин			120	185					
Себациновая	Сафранин	120	185	—	1,30	Малиновый	В H_2SO_4 , $HCOOH$ и частично в CH_3COOH и трикрезоле	Нет		
То же	Смесь сафранина с гексаметилендиамином (1 : 1)	130	215	1,15	1,54	Розовый	То же	То же	Удовлетворительная	
» »	Хризандин	85	146	1,25	1,40	Оранжевый	» »	» »	Малая	
Азобензолдикарбоновая кислота I	Гексаметилендиамин	195	250	—	—	Темнобордовый	» »	» »	—	
Смесь азобензолдикарбоновой кислоты II с себациновой кислотой в соотношении 2 : 1	То же	128	180	1,15	1,61	Оранжевый	» »	» »	Малая	
Смесь азобензолдикарбоновой кислоты I и себациновой кислоты в соотношении 9 : 1	» »	195	220	—	—	Шоколадный	В тех же растворителях, но не полная	Нет		

■ В качестве нецветной дикарбоновой кислоты была взята предварительно очищенная себациновая кислота. Из цветных диаминов были взяты хризоидин и сафранин, а в качестве нецветного диамина — гексаметилендиамин.

Синтез цветных полиамидов осуществляли поликонденсацией цветных дикарбоновых кислот с нецветным диамином или цветных диаминов с нецветной дикарбоновой кислотой. Для ослабления цвета и усиления волокнообразующих свойств (прядомости) синтезировали смешанные цветные полиамиды на основе смеси цветных и нецветных диаминов и дикарбоновых кислот. Во всех случаях цветные и нецветные диамины и дикарбоновые кислоты брали в строго эквимолекулярном отношении.

■ Синтез осуществляли на установке, состоящей из резервуара с очищенным азотом, реакционного сосуда, помещенного в баню со сплавом Вуда или маслом, холодильника для отвода выделяющейся воды и ртутного манометра. Процесс вели в две стадии непрерывно, в течение 10—13 час. На первой стадии процесса поликонденсации, которая шла при 170—200°, в реакционный сосуд пропускали ток азота, очищенного от кислорода. Вторая стадия шла при температурах на 10—20° выше первоначальной. При этом подачу азота прекращали и систему эвакуировали до остаточного давления 5—7 мм. Выделяющиеся пары воды конденсировали в холодильнике и направляли в сборник.

У полученных цветных полиамидов были определены температуры размягчения и плавления, растворимость в различных растворителях, относительная вязкость 1%-ных растворов в серной кислоте (уд. вес 1,84), удельные веса, прядомость, т. е. способность вытягиваться в нить, и спектры поглощения на спектрофотометре СФ-2М.

Удельный вес новых полиамидов определяли подбором жидкости с известной плотностью, в которой образец не тонул и не всыпывал на поверхность, находясь внутри жидкости. Точность определения равна 0,05 значения.

Каждый из образцов проверяли на переосаждение из раствора в серной кислоте. При действии воды на раствор цветного полиамида последний высаживался без потери цвета.

В таблице приведены основные исследованные нами свойства цветных полиамидов.

У всех образцов цветных полиамидов были сняты спектры поглощения, но, чтобы не загромождать статью большим количеством рисунков с кривыми поглощения, мы приводим лишь один. На рисунке показаны спектрофотометрические кривые поглощения цветного полиамида, полученного поликонденсацией хризоидина и себациновой кислоты, и чистого хризоидина.

Обсуждение экспериментальных результатов

Цветные полиамиды, полученные поликонденсацией цветных азобензодикарбоновых кислот с гексаметилендиамином, представляют собой твердые, цветные, оранжевого или цвета бордо полимеры с удельным весом больше единицы. Полиамиды на основе азобензодикарбоновой кислоты I обладают более высокой температурой плавления, нежели полиамиды, полученные из кислоты II и себациновой кислоты с гексаметилендиамином. Это, по-видимому, объясняется более высокой температурой плавления самой азобензодикарбоновой кислоты I (218°), а также нарушением регулярности строения макромолекул второго полиамида.

Цветной полиамид, полученный поликонденсацией смеси азобензодикарбоновой кислоты I и себациновой с гексаметилендиамином, плавится при более низкой температуре плавления, чем полиамид только из азобензодикарбоновой кислоты I и гексаметилендиамина. Здесь, по-видимому, также оказывается нарушение регулярности строения цепи макромолекул цветного полиамида.

Поликонденсация себациновой кислоты с сафранином дает цветной полиамид с т. пл. 185°, у которого отсутствуют волокнообразующие свойства. Действительно, сафранин имеет сложную и громоздкую пространственную конфигурацию, которая не способствует плотной укладке макромолекул. Введение гексаметилендиамина, который при поликонденсации с себациновой кислотой дает волокнообразующий, но не цветной полимер, уже повышает способность цветного полиамида вытягиваться в нить. Температура плавления повышается, относительная вязкость раствора растет. Себациновая кислота с хризоидином дает цветной полимер с меньшей температурой плавления и относительной вязкостью раствора.

Все синтезированные цветные полиамиды растворяются в тех же растворителях, что и обычные, нецветные полиамиды, — концентрированной серной кислоте, муравьиной кислоте, феноле; частичная растворимость наблюдается также в ледяной уксусной кислоте и трикрезоле.

У полученных полиамидов невозможно было определить молекулярный вес вискозиметрическим методом. Для них пока неизвестны необходимые константы K_m и a . Однако значения относительной вязкости 1%-ных растворов полиамидов в концентрированной серной кислоте позволяют предположить, что полученные цветные полиамиды имеют молекулярный вес несколько выше 10000—12000.

Несомненно, что, увеличивая время поликонденсации и тщательность отбора низкомолекулярных продуктов и понижая остаточное давление, можно повысить молекулярный вес цветных полиамидов и их волокнообразующие свойства. Давая меньшую «присадку» цветного компонента в смешанных полиамидах, можно ослабить интенсивность окраски полученных полиамидов и одновременно повысить температуру плавления и волокнообразующие свойства.

Спектры поглощения цветных полиамидов отличаются от спектров поглощения чистых цветных компонентов. Это вполне естественно, так как в результате поликонденсации цветной компонент входит в структуру образующегося полиамида.

Выводы

1. Синтезированы новые цветные полиамиды из азобензодикарбоновых кислот и гексаметилендиамина, а также из себациновой кислоты и цветных диаминов и исследованы их свойства.

2. Поликонденсация себациновой кислоты с ароматическими цветными диаминами дает интенсивно окрашенный цветной полиамид, практически не обладающий волокнообразующими свойствами.

3. Частичное введение цветного ароматического диамина вместе с нецветным жирным диамином при поликонденсации их с дикарбоновой кислотой позволяет повысить температуру плавления, волокнообразующие свойства и ослабить интенсивность окраски цветного полиамида.

Ивановский
химико-технологический институт

Поступила в редакцию
8 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 148.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 783.
3. А. Н. Быков, Хим. волокна, 1961, № 1, 15.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME COLORED POLYAMIDES

A. N. Bykov

S u m m a r y

The synthesis and properties of colored polyamides have been described, obtained by polycondensation of prepared azobenzeneddicarboxylic acids with hexamethylenediamine and of sebacic acid with colored diamines. Polycondensation of sebacic acid with colored aromatic diamines affords a highly colored polyamide that is practically devoid of fiber-forming properties. However, incorporation of the aromatic diamine together with a colorless fatty diamine during the polycondensation reaction with a dicarboxylic acid leads to increase in the melting point, enhances the fiber-forming properties and lowers the intensity of color of the polyamide.