

541.64+678.675

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

### I. ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ 2,6-ЛУТИДИНА

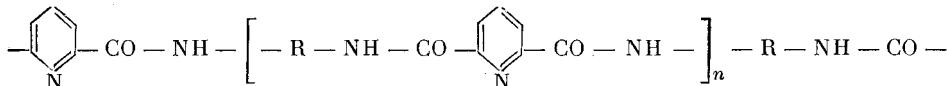
*A. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, И. Г. Мочалина,  
Г. В. Панова*

Предложенный сравнительно недавно [1] новый метод межфазной поликонденсации за короткий промежуток времени получил широкое распространение. Принцип метода межфазной поликонденсации по данным Моргана [2] заключается в диффузионном торможении реакции поликонденсации двух бифункциональных соединений с высокой реакционной способностью. Диффузионное торможение осуществляется границей раздела двух несмешивающихся жидкостей, в которых предварительно растворены компоненты реакции. За короткое время в печати появилось большое количество работ, посвященных синтезу новых полимеров, а также изучению механизма, кинетики и ряда закономерностей межфазной поликонденсации [3]. Выяснены преимущества данного метода над поликонденсацией в расплаве [4] и ряд факторов, влияющих на этот процесс и на величину молекулярного веса образующегося полимера [5].

Федотовой с сотрудниками [6—9] проведены многочисленные исследования в области синтеза ароматических полiamидов. Установлено, что введение метиленовых групп между фенильными ядрами снижает температуру плавления, тогда как метильные группы, введенные в ядро в виде боковой цепи, существенного влияния не оказывают.

В нашем предварительном сообщении [10] был описан синтез и некоторые физико-химические свойства полiamida на основе дихлорангидрида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина. Полученное соединение представляет собой белое, порошкообразное вещество, которое при получении методом межфазной поликонденсации легко образует пленку и при вытягивании превращается в волокнообразующий материал.

Интересно было получить полiamиды на основе того же легко доступного дихлорангидрида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты и ряда диаминов и сравнить некоторые их свойства. В этой статье приводятся результаты наших исследований по синтезу поламидов, мономерное звено которых может быть записано следующим образом:



I R отсутствует

II  $-(\text{CH}_2)_2-$

III  $-(\text{CH}_2)_4-$

IV  $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$

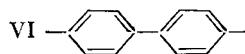
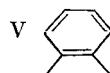
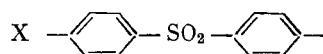
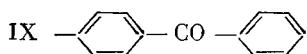
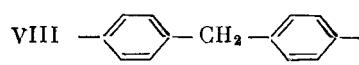
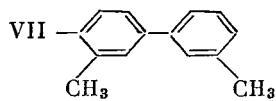


Таблица 1

## Свойства и данные анализа полиамидов

R	Формула	Цвет	Температура плавления, °C	Растворимость полимера	Содержание азота, %	
					найдено	вычислено
—	(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Белый	298—300	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , диметилформамид	16,67; 16,35	16,1
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	То же	260—265	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , уксусная и трихлоруксусная кислоты	19,72; 20,04	21,9
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	(C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	»	235—240	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , уксусная и трихлоруксусная кислоты, диметилформамид	18,13; 18,13	19,1
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Розоватый	Разл.>360 290	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , трихлоруксусная кислота, диметилформамид, тетрагидрофуран (*)	—	—
	(C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>					
	(C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Светло-желтый	348—350 (разл.)	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , трихлоруксусная кислота	13,58; 13,50	13,33
	(C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Зеленовато-желтый	370 (разл.)	То же	11,78; 11,75	12,24
CH <sub>3</sub>	(C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Белый	297	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , трихлоруксусная кислота, диметилформамид, пиридин	12,66; 12,38	12,76
	(C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	То же	318	То же	13,10; 13,06	12,24
	(C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>n</sub>	»	312	То же	10,39; 10,41	11,08

\* Данный полиамид отличается от остальных наличием особо вязких свойств, большой термостойкостью и отсутствием способности растворяться в указанных выше растворителях, лишь только набухая в них.



т. е. полиамидов, где диаминными компонентами являются как жирные, так и ароматические диамины.

Получение полиамидов проводили методом межфазной поликонденсации, а именно: сливанием бензольного раствора дихлорангидрида пиридина-2,6-дикарбоновой кислоты и водного или уксуснокислого раствора соответствующего диамина. Причем, согласно литературным данным, для получения полиамидов с большим молекулярным весом жирные диамины лучше растворять в воде с добавлением двухкратного количества щелочи [11], а ароматические диамины — в разбавленной уксусной кислоте [12].

Полученные полиамиды — белые или слегка окрашенные порошкообразные вещества, почти не растворимые в органических растворителях (см. табл. 1). Удлинение алифатической цепочки в радикале R приводит к понижению температуры плавления полиамидов, к некоторому повышению растворимости в этом ряду и увеличению вязкости полимера. Наличие ароматических колец в макромолекулах делает их более жесткими и термостойкими и снижает растворимость полиамидов. В ряду ароматических полиамидов (V—X) увеличение числа бензольных ядер в макромолекуле повышает температуру плавления и понижает растворимость, а введение мостиковых групп ( $-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CO}-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ) между фенильными ядрами, снижая температуру плавления, увеличивает растворимость полимеров.

Для полиамидов VII и VIII сняты ИК-спектры, подтверждающие наличие групп  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{O}$ .

В полиамиде VII найдены частоты  $3326-3394 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{NH}$ ) и  $1685 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); в полиамиде VIII — частоты  $3312-3332 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{NH}$ ) и  $1671 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Таблица 2

Значения удельной вязкости растворов полиамидов

Полиамид	Растворитель	Концентрация полиамида, г/100 мл раствора	$\eta_{\text{уд}}$
VIII	Диметилформамид	0,0334	0,034
		0,0643	0,048
		0,0804	0,052
		0,1071	0,064
		0,1607	0,070
		0,3215	0,130
IX	Диметилформамид	0,1020	0,025
		0,2040	0,042
		0,4080	0,068
X	Диметилформамид	0,1	0,025
		0,2	0,034
		0,4	0,059
VII	Концентрированная серная кислота	0,3	0,042

Рентгеноструктурный анализ полиамидов VI—X показал, что эти полиамиды имеют аморфную структуру. Для ряда полиамидов проведено

измерение вязкости растворов в диаметилформамиде или в концентрированной серной кислоте вискозиметром Уббелоде при 20°. Результаты измерений приведены в табл. 2.

В химическом отношении полученные полиамиды являются исключительно устойчивыми. Они не претерпевают заметных изменений при действии концентрированной соляной кислоты, растворов едкого натра, брома, перекиси водорода.

### Экспериментальная часть

**Синтез полiamидов.** Сливают растворы эквимолекулярных количеств дихлорангидрида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты в бензоле и соответствующего диамина, растворенного или в воде с добавлением двукратного количества щелочи в случае алифатического диамина, или в разбавленной уксусной кислоте в случае ароматического диамина. На границе фаз образуется белый или слегка окрашенный осадок. Раствор тщательно перемешивают 10 мин., осадок отфильтровывают, промывают водой до pH промывных вод 6—7,5 и высушивают в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Свойства полученных соединений и данные анализа приведены в табл. 1.

### Выводы

1. Методом межфазной поликонденсации впервые синтезированы полиамиды на основе дихлорангидрида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты и ряда как алифатических, так и ароматических диаминов.

2. Установлено, что удлинение углеродной цепи в алифатическом диамине приводит к повышению растворимости полиамида, увеличению его вязкости и понижению температуры плавления.

3. Определено влияние мостиковых групп в ароматическом диамине на свойства полученных полiamидов.

4. Исследованы некоторые физико-химические свойства синтезированных полiamидов: для ряда полученных соединений сняты дебаеграммы, ИК-спектры и определена удельная вязкость раствора в диметилформамиде или концентрированной серной кислоте.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
20 XI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., **40**, 289, 1959.
2. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., **40**, 299, 1959.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Коэлов, Успехи химии, **30**, 593, 1961.
4. И. Есио, Х. Кацуими, Химия и технология полимеров, 1960, № 9, 72.
5. Г. Я. Гордон, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, 1960 г., стр. 67.
6. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. Г. Брысин, Н. Ф. Пугачевская, Высокомолек. соед., **2**, 899, 1960.
7. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскarov, Р. Г. Костина, Ж. общ. химии, **29**, 672, 1959.
8. О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, Л. Н. Седов, Ж. общ. химии, **28**, 775, 1958.
9. О. Я. Федотова, Мао Бин-цюань, Высокомолек. соед., **2**, 952, 1960.
10. А. П. Терентьев, И. Г. Мочалина, Е. Г. Рухадзе, Докл. АН СССР, **138**, 1130, 1961.
11. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, К. Л. Седова, Высокомолек. соед., **3**, 205, 1961.
12. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., **2**, 698, 1960.

STUDIES ON HIGH MOLECULAR PYRIDINE DERIVATIVES. I. POLYAMIDES ON  
THE BASIS OF 2,6-LUTIDINE

*A. P. Terentev, E. G. Rukhadze, I. G. Mochalina, G. V. Panova*

S u m m a r y

The synthesis by interfacial polycondensation of a number of polyamides on the basis of the dichlorides of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and the diamines; ethylenediamine, tetramethylenediamine, *o*-phenylenediamine, benzidine, *o*-tolidine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminobenzophenone and 4,4'-diaminodiphenylsulphone have been described. The properties of the polyamides showed that lengthening of the hydrocarbon chain in the aliphatic diamine leads to enhanced solubility, augmented viscosity and lowered melting temperatures of the resultant polyamide. The presence of aromatic rings in the macromolecules makes the latter more rigid and thermostable and lowers their solubility. In the aromatic polyamide series the incorporation of bridge groupings between the phenyl rings, while lowering the melting temperature increases the solubility.