

541.64 + 678.675

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXXIV. СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

*B. B. Коршак, T. M. Фрунзе, B. B. Курашев,
Г. В. Котрелев*

Обычная высокотемпературная поликонденсация не дает возможности получения полиамидов, содержащих активные функциональные группы, так как в условиях поликонденсации последние претерпевают изменения. Однако такие полимеры должны представлять известный интерес, открывая широкие возможности для модификации.

В отличие от этого межфазная поликонденсация, протекая в мягких условиях, должна, казалось бы, позволить получить полимеры, содержащие различные функциональные группы в макромолекулах. Однако экспериментально эта возможность до сих пор не была показана. С целью экспериментального изучения этого вопроса нами была исследована реакция поликонденсации 1,3-диаминопропанола-2 с некоторыми дикарбоновыми кислотами и их хлорангидридами. Получение полиамидов из соли диаминопропанола с себациновой кислотой в процессе равновесной поликонденсации изучала Челнокова [1], показавшая, что все попытки получить этим методом высокомолекулярный полимер приводили к образованию трехмерных продуктов.

Экспериментальная часть

Реакцию 1,3-диаминопропанола-2 с себациновой кислотой осуществляли путем равновесной поликонденсации нагреванием их соли в токе азота, очищенного от кислорода, по обычной методике [2]. Кроме того, соответствующий полиамид получали путем межфазной поликонденсации при взаимодействии 1,3-диаминопропанола-2 с хлорангидридами себациновой или терефталевой кислот. В этом случае поликонденсацию проводили по методике, описанной нами ранее [3].

Исходный 1,3-диаминопропанол-2 представлял собой белый продукт, плавящийся при 40—41° (по литературным данным т. пл. 42° [4]).

Соль себациновой кислоты и 1,3-диаминопропанола-2 получали обычным образом—смещением водноспиртовых растворов. Выход составлял 80%, т. пл. 128—131°. По литературным данным т. пл. 128—131° [1].

Элементарный состав соли:

Найдено, %: C 53,01; 52,95; H 9,70, 9,74; N 9,80; 9,74.
 $C_{13}H_{28}O_5N_2$. Вычислено, %: C 53,42; H 9,60; N 9,60.

Обсуждение полученных результатов

Получение полиамида при помощи равновесной высокотемпературной поликонденсации приводит, в зависимости от условий ее осуществления, к различным результатам.

Если процесс поликонденсации проводился в мягких условиях (нагреванием в течение незначительного времени (не более 1 часа) при температуре не выше 200°), то получался полиамид, растворимый в горячей воде, горячем спирте, крезоле и серной кислоте (см. табл. 1). Однако этот полиамид имел небольшой молекулярный вес. Все попытки добиться получения продуктов с более высоким молекулярным весом путем повышения температуры реакции или увеличения продолжительности нагревания приводили к образованию трехмерного неплавкого, хрупкого продукта, растворимого только в серной кислоте (см. табл. 1).

Таблица 1

Свойства полипропанолсебацинамида, полученного путем равновесной поликонденсации

Условия реакции	Приведенная вязкость *	Т. пл., °C	Растворяется в:
продолжительность, часы	температура, °C		
1	200	0,06	150
3,5	225	0,28	горячей воде, горячем спирте, крезоле, серной кислоте серной кислоте

* Определяли в 95%-ной серной кислоте.

Взаимодействие 1,3-диаминопропанола-2 с хлорангидридом себациновой кислоты на границе раздела фаз было подвергнуто более подробному изучению. Результаты изучения зависимости изменения молекулярного веса (вязкости) и выхода полипропанолсебацинамида от применяемого акцептора выделяющейся кислоты при проведении межфазной поликонденсации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние акцептора кислоты в межфазной поликонденсации на свойства образующегося полипропанолсебацинамида*

Акцептор кислоты	Выход полиамида, % от теории	Приведенная вязкость **	Растворимость в крезоле	Т. пл., °C
NaOH	50	0,24	Нерастворим	Неплавкий
Na ₂ CO ₃	72	0,44	То же	То же
NH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ NH ₂	72	0,64	Растворим	185
C ₆ H ₅ N	45	0,08	То же	185

* Полиамиды получали при перемешивании 0,25 M растворов исходных реагентов. В качестве растворителей в этой работе использована система «вода — бензол».

** Определяли вязкость 0,5%-ных растворов в 95%-ной серной кислоте.

Как видно из данных этой таблицы, полипропанолсебацинамид образуется с наибольшим молекулярным весом и выходом в случае, когда процесс проводится без добавления сильных щелочных агентов типа едкого натра или соды.

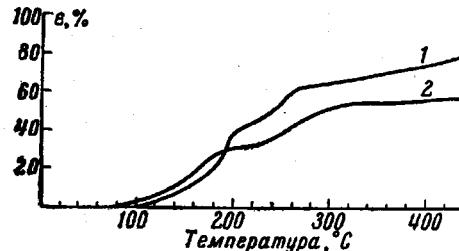
Акцептором выделяющейся кислоты в этом случае является сам диаминопропанол. Как и в описанных нами ранее случаях [5], применение пиридинина в качестве акцептора соляной кислоты приводит к получению низкомолекулярных продуктов.

Полимеры, получаемые в присутствии едкого натра и соды, представляют собой неплавкие и нерастворимые в крезоле продукты. Они растворяются лишь в концентрированной серной кислоте. Такое поведение полимера можно объяснить, очевидно, тем обстоятельством, что при про-

ведении межфазной поликонденсации в присутствии сильных оснований может протекать реакция ацилирования хлорангидридом себациновой кислоты не только аминных групп диаминопропанола, но и гидроксильной группы. В этом случае будет проявляться трехфункциональность диаминопропанола и поликонденсация будет приводить к образованию трехмерного продукта.

То обстоятельство, что полученные в присутствии щелочей полиамиды растворяются в серной кислоте, вероятно, связано с гидролизом образовавшегося трехмера по сложноэфирным связям. Нами был выделен поли-

Рис. 1. Термомеханические свойства образцов полипропанолсебацинамида, полученных межфазной поликонденсацией в присутствии в качестве акцептора хлористого водорода избытка диаминопропанола (1) и едкого натра (2)



мер из его раствора в серной кислоте добавлением к этому раствору воды. Выделенный таким образом полиамид в отличие от исходного полиамида растворялся в крезоле.

На рис. 1 приведены термомеханические свойства полипропанолсебацинамида, полученного методом межфазной поликонденсации в присутствии едкого натра (кривая 2) и избытка 1,3-диаминопропанола-2 (кривая 1). Из этого рисунка видно, что полиамид, полученный в присутствии едкого натра, не плавится, а лишь постепенно размягчается, что подтверждает предположение о его спиртовой структуре.

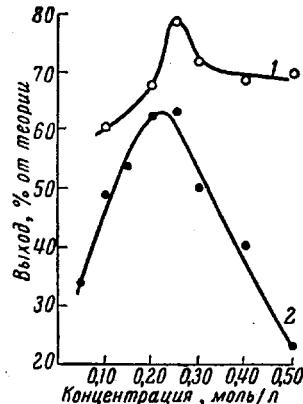
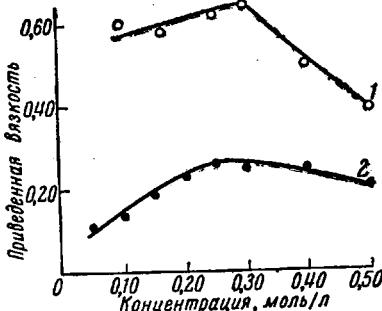


Рис. 2

Рис. 2. Изменение приведенной вязкости полипропанолсебацинамида, полученного межфазной поликонденсацией в зависимости от концентрации растворов исходных реагентов:

1 — в присутствии избытка диаминопропанола; 2 — в присутствии едкого натра

Рис. 3. Изменение выхода полипропанолсебацинамида в процессе межфазной поликонденсации в зависимости от концентрации исходных растворов в присутствии в качестве акцептора кислоты избытка диаминопропанола (1) и едкого натра (2)

Полиамид, полученный в отсутствие щелочи, как видно из рисунка, плавится около 185°. Однако при дальнейшем нагревании (выше 185°) происходит, очевидно, сшивание макромолекул полиамида в результате взаимодействия гидроксильных групп. В связи с этим термомеханическая

кривая выше 185° приобретает более пологий вид. Это предположение проверено нами нагреванием полиамида под слоем парафина [2]. При температуре около 160° полиамид размягчается и около 180° вытягивается в нити. Дальнейшее же нагревание приводит к постепенному затвердеванию полимера.

Было исследовано влияние концентрации растворов исходных реагентов на величину приведенной вязкости и выход полипропанолсебацинамида. Полученные результаты приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2,

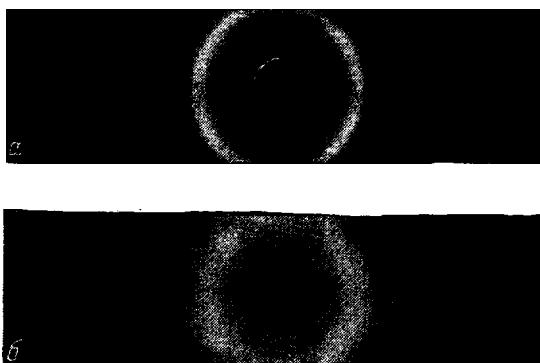


Рис. 4. Рентгенограмма образца полипропанолсебацинамида, полученного межфазной поликонденсацией в присутствии в качестве акцептора кислоты избытка 1,3-диаминопропанола-2 (а). Рентгенограмма того же полиамида, но прогретого в токе азота (б)

при проведении межфазной поликонденсации в присутствии избытка 1,3-диаминопропанола образуются полимеры с более высокой вязкостью, чем в случае применения едкого натра. В обоих случаях изменение приведенной вязкости в зависимости от концентрации растворов исходных реагентов описывается кривыми, имеющими максимум, который соответствует концентрации исходных растворов, равной 0,25–0,30 моль/л. Так же изменяется и выход полиамида, причем максимальный выход наблюдается при концентрации, равной 0,25 моль/л (см. рис. 3). Однако абсолютное значение этого максимума различно. В случае применения в межфазной поликонденсации в качестве акцептора кислоты избытка 1,3-диаминопропанола-2 выход полиамида составляет 80%, в то время как в присутствии едкого натра выход составляет лишь 63%.

Интересной особенностью полипропанолсебацинамида, полученного межфазной поликонденсацией в присутствии избытка 1,3-диаминопропанола-2, является способность переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании в токе азота. Так, при нагревании полиамида в течение 3 час. при 200° образуется продукт, нерастворимый в крезоле и неплавкий.

Потеря растворимости полиамидов в крезоле объясняется, очевидно, спшиванием вследствие образования простых эфирных связей между макромолекулами полиамида в результате взаимодействия гидроксильных групп. Однако этот продукт, нерастворимый в крезоле, растворяется на холода в концентрированной серной кислоте.

При нагревании полиамидов происходит и изменение их структуры. Исходный полиамид, полученный межфазной поликонденсацией в присутствии избытка 1,3-диаминопропанола-2, имеет структуру, промежуточную между аморфной и кристаллической. При прогревании этого полимера в токе азота он становится аморфным (см. рис. 4).

Нами был также получен полиамид из 1,3-диаминопропанола-2 и хлорангидрида терефталевой кислоты как в присутствии едкого натра, так и избытка диаминопропанола (концентрация растворов исходных реагентов была 0,25 моль/л). В первом случае был получен полиамид с выходом, равным 38%, а во втором 68%. Оба продукта не растворяются на холода даже в концентрированной серной кислоте. Правда, полиамид, полученный в присутствии избытка диаминопропанола, растворяется в серной кислоте при нагревании.

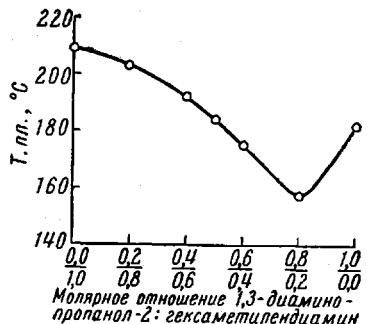


Рис. 5

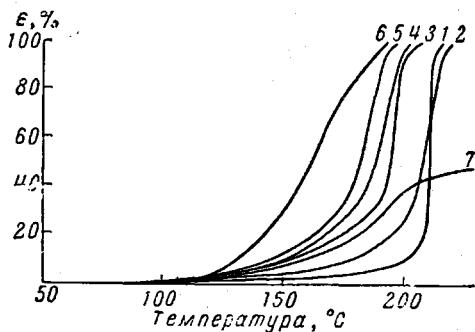


Рис. 6

Рис. 5. Изменение температур плавления смешанных полиамидов, полученных межфазной поликонденсацией из 1,3-диаминопропанола-2, гексаметилендиамина и хлорангидрида себациновой кислоты в присутствии в качестве акцептора кислоты избытка диаминопропанола, в зависимости от молярного соотношения диаминопропанола и гексаметилендиамина

Рис. 6. Термомеханические свойства образцов смешанных полиамидов, полученных межфазной поликонденсацией из 1,3-диаминопропанола-2, гексаметилендиамина и хлорангидрида себациновой кислоты в присутствии в качестве акцептора кислоты избытка диаминопропанола, в зависимости от молярного отношения (A) диаминопропанол : гексаметилендиамин:

$$1 - A = 0,0 : 1,0; \quad 2 - A = 0,2 : 0,8; \quad 3 - A = 0,4 : 0,6; \quad 4 - A = 0,5 : 0,5; \quad 5 - A = 0,4 : 0,6; \quad 6 - A = 0,2 : 0,8; \quad 7 - A = 0,0 : 1,0$$

Далее нами методом межфазной поликонденсации были получены смешанные полиамиды из 1,3-диаминопропанола-2, гексаметилендиамина и хлорангидрида себациновой кислоты. Получение смешанных полиамидов позволяет вводить в макромолекулу определенное количество гидроксильных групп и регулировать таким образом число сшивок и, соответственно, свойства полимера.

В том случае, когда реакцию проводили в присутствии избытка диаминопропанола, соотношение исходных реагентов оказывало на свойства образующихся полиамидов влияние того же порядка, что и в случае получения смешанных полиамидов методом равновесной поликонденсации [6]. Как можно видеть на рис. 5 и 6, где приведено изменение температур плавления смешанных полиамидов, полученных межфазной поликонденсацией, в зависимости от соотношения исходных компонентов изменяются и соответствующие термомеханические кривые.

В табл. 3 приведены данные о растворимости полученных смешанных полиамидов в различных органических растворителях. Из приведенной таблицы видно, что растворимость полиамидов, полученных в присутствии избытка диаминопропанола, как правило, выше, чем полиамидов, полученных в присутствии щелочи. Растворимость первых полимеров, как видно на примере исследования растворимости полиамидов в уксусной кислоте и смеси бензола, метанола и воды, увеличивается с возрастанием в них содержания остатков диаминопропанола.

Для смешанных полиамидов, полученных на основе тех же исходных реагентов, но в присутствии щелочи, указанных выше закономерностей не наблюдалось. В этом случае смешанные полиамиды оказывались, как

правило, неплавкими, а растворимость их уменьшалась с увеличением содержания в их составе диаминопропанола. Наименьшей растворимостью обладает полимер, содержащий наибольшее количество диаминопропанола.

Таким образом, возрастание содержания гидроксильных групп в полимере или, что то же, количества спивок между макромолекулами сопровождается повышением температуры плавления и уменьшением растворимости.

Результаты данной работы показывают, что в соответствующих условиях межфазной поликонденсации возможно образование полиамидов, содержащих определенное количество активных функциональных групп в макромолекулах.

Таблица 3

Растворимость смешанных полиамидов

Молярное отношение гексаметилендиамина: диаминопропанол	Растворители										относительная растворимость	
	серная кисло- та 95%- ная	соля- ная кисло- тэ	муравь- ная кисло- тэ	уксус- ная кисло- та	яблоко-	бензий- ловый спирт	метанол	смесь бензо- ла, ме- тианола и воды	диме- тил- форм- амид	хлоро- форм		
1,0 : 0,0	3	3	3	1	3	2	0	0	1	0	0	16
0,8 : 0,2	3	3	3	1	3	2	0	0	1	0	0	16
0,6 : 0,4	3	3	3	1	3	2	0	0	1	0	0	16
0,5 : 0,5	3	3	3	1	3	2	0	0	1	0	0	16
0,4 : 0,6	3	3	3	1	3	2	0	2	1	0	0	18
0,2 : 0,8	3	3	3	2	3	2	0	2	1	0	0	19
0,0 : 1,0	3	3	3	2	3	2	0	0	1	0	0	17

Полиамиды, полученные в присутствии избытка
1,3-диаминопропанола-2

1,0 : 0,0	3	3	3	1	3	2	0	0	1	0	0	16
0,8 : 0,2	3	3	3	1	3	2	0	0	1	0	0	16
0,6 : 0,4	3	3	3	1*	3*	2*	0	0	1*	0	0	16
0,5 : 0,5	3	3*	3*	1*	3*	2*	0	0	1*	0	0	16
0,4 : 0,6	3	3*	2*	0	2*	2*	0	0	0	0	0	12
0,2 : 0,8	3	2	2*	0	2*	0	0	0	0	0	0	9
0,0 : 1,0	3	2*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5

Принятые обозначения: 0 — не растворяется в кипящем растворителе; 1 — растворим в кипящем растворителе, осаждается на холоду; 2 — растворим в кипящем растворителе, на холоду не осаждается; 3 — растворяется при комнатной температуре; * не растворяется полностью в данных условиях; относительная растворимость равна сумме числовых значений для всех исследуемых растворителей.

Выводы

- Получены полиамиды из 1,3-диаминопропанола-2 методами равновесной и межфазной поликонденсации.
- Выяснено влияние природы акцепторов кислоты в условиях межфазной поликонденсации при получении полипропанолсебацинамида. Установлено, что при применении Na_2CO_3 или NaOH в качестве акцепторов хлористого водорода образуются неплавкие и нерастворимые полиамиды.
- Изучена зависимость изменения приведенной вязкости и выхода полипропанолсебацинамида, образующегося в условиях межфазной поликонденсации, от концентрации исходных реагентов.
- Методом межфазной поликонденсации получены смешанные полиамиды на основе 1,3-диаминопропанола-2, гексаметилендиамина и хлорангидрида себациновой кислоты и изучены их свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Ч е л ' н о к о в а, Отчет за 1953 год. ИНЭОС АН СССР, Москва.
2. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
3. Т. М. Ф р у н з е, В. В. К о р ш а к, В. В. К у р а ш е в, П. А. А л и е в с к и й, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
4. Industr and Engng Chem., 29, 1353, 1937.
5. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, В. В. К у р а ш е в, К. Л. С е р о в а, Высокомолек. соед., 3, 205, 1961.
6. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 372.

HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXXIV. SYNTHESIS OF POLYAMIDES WITH ACTIVE FUNCTIONAL GROUPS

V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashev, G. V. Kotrelev

S u m m a r y

The synthesis of polyamides from 1,3-diaminopropan-2-ol and sebacyl or terephthalyl chlorides and of mixed polyamides from the same starting materials and hexamethylene diamine has been investigated. It has been shown that in contrast to equilibrium polycondensation, interfacial polycondensation allows one to prepare polymers with active functional groups. The effect of the interfacial polycondensation conditions on the properties of the polyamides has been studied. It has been shown that in the presence of alkali, 1,2-diaminopropanol reacts as a trifunctional compound with the dicarboxylic acid chlorides, leading to the formation of three-dimensional infusible products. This was not observed when the reaction was carried out in excess diaminopropanol, the polyamides obtained being fusible and soluble. The solubility of the mixed polyamides prepared under these conditions increases with increase of diaminopropanol residues. Heating such polyamides leads to the formation of three-dimensional structures.