

УДК 541.64+678.675

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ
ИМИНОГРУППАМИ В МЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЯХ

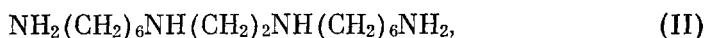
М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова

Осуществление полимераналогичных превращений на полиамидах с целью их модификации представляет известную трудность вследствие невысокой реакционной способности амидных групп. В этой связи представляет интерес получение полиамидов, содержащих группы более реакционноспособные, чем амидные. Перспективными в этом отношении могут являться полиамиды с алифатическими иминогруппами. Такие полимеры ранее были получены гомополиконденсацией N-(ω-аминоалкил)-11-аминоундекановых кислот [1], N-(6-аминогексил)-7-аминогептановой кислоты [2], совместной поликонденсацией этих кислот с некоторыми полиамидообразующими мономерами [2, 3], а также гетерополиконденсацией некоторых алифатических полиаминов с дикарбоновыми кислотами [4] и эфирами щавелевой кислоты [5].

В настоящее время становятся доступными некоторые соединения, пригодные для получения полиамидов с иминогруппами. К таким относятся: ди-(ω-аминогексил)амин



содержащийся в кубовых остатках при перегонке 1,6-гексаметилендиамина [6]; N,N'-ди-(ω-аминогексил)-1,2-этилендиамин



получающийся при конденсации гексаметилендиамина с 1,2-дихлорэтаном [4]; ω,ω'-иминодиэнантовая кислота



— отход производства ω-аминоэнантовой кислоты [7].

В данной работе мы применили эти соединения для поликонденсации с соответствующими дикарбоновыми кислотами и диаминами. С этой целью смеси исходных компонентов нагревали сначала в запаянных ампулах для связывания основной части диамина и образования «форполиконденсата», а затем в токе азота до достижения необходимого молекулярного веса.

Особенностью поликонденсации указанных мономеров с диаминами и дикарбоновыми кислотами является участие иминогрупп в реакции полимеробразования, в результате чего получаются сначала разветвленные, а затем шитые формы полимеров. Скорость этого перехода зависит от условий поликонденсации. В этой связи, в зависимости от условий нагревания мономеров меняются свойства полиамидов. Полимеры, полученные в мягких условиях, — хрупкие, низковязкие, растворимы в ароматических

и алифатических спиртах и разбавленной соляной кислоте. По мере повышения температуры и увеличения времени нагревания наряду с ростом молекулярного веса увеличивается разветвленность, так как уменьшается концентрация аминогрупп и роль иминогрупп в полиамидобразовании увеличивается и полимеры становятся прочными и эластичными. При достаточно высокой степени полимеризации полимеры становятся неплавкими и нерастворимыми.

Структурирование наступает тем быстрее и в более мягких условиях второй стадии, чем выше вязкость форполиконденсата. Высокие значения вязкости и структурирование могут наблюдаться не только у полимеров, полученных двухстадийной поликонденсацией, но и при нагревании лишь в замкнутом пространстве. Структурированные полимеры могут быть снова превращены в растворимые и плавкие формы нагреванием их в ампулах с добавками первичных аминов, например гексаметилендиамина. «Расплавляющее» действие аминов связано с аминлизом имидных связей спишвок в результате повышения концентрации аминогрупп, более реакционноспособных к ацилированию, чем иминогруппы.

В основном химизм поликонденсации, образования разветвлений и спишвок в случае рассматриваемых мономеров близок к химизму этих же процессов в случае α , ω -аминокислот с иминогруппами в цепи [2]. Отличием является возможность отщепления и отгонки диамина из нагреваемого в токе азота форполимера в результате аминлиза амидных связей иминогруппами. Такая отгонка наблюдается и в случае эквивалентной дозировки компонентов и достигает 25% от взятого диамина. Поэтому для достижения высокого молекулярного веса предпочтительнее брать диамин с 10—20%-ным недостатком в расчете на теоретическое количество, так как в этом случае отгоняется меньшее количество диамина и молекулярный вес возрастет быстрее. В связи с отгонкой диамина, по мере увеличения разветвленности понижается содержание свободных иминогрупп.

Вследствие высокой термореактивности переработка полиамидов с иминогруппами методами экструзии затруднена. Уменьшение содержания иминогрупп за счет сополимеризации с полиамидобразующими мономерами, например с ϵ -капролактамом и солями диаминов и дикарбоновых кис-

Таблица 1

Полиамиды из диаминов с иминогруппами в метиленовых цепях и дикарбоновых кислот

Реагирующие вещества		Условия поликонденсации				Свойства полимеров		
		1-я стадия		2-я стадия		т. пл., °С	вязкость	характер продукта
наименование	молярное соотношение амин:кислота	температура, °С	время, часы	температура, °С	время, часы			
I + H	1,01	250	1			230—235	0,32	Белый хрупкий
То же	1,01	280	3			230—235	0,98	Белый прочный молот
» »	0,90	280	3			Не плавок	Нерастворим	То же
» »	1,01	280	3	260	0,5	То же		То же
» »	1,00*	280	3			150—190	0,40	Пленкообразующий
I + Г	1,00	280	3			Не плавок	Нерастворим	Белый прочный молот
II + H	0,90	280	4	320	1,0	Не плавок до 360°	0,17	Белый хрупкий
То же	0,80	280	4	320	1,0	То же	0,40	То же
» »	0,85	280	4	340	2,0	» »	0,70	» »

* Добавлено 0,5 моль уксусной кислоты на моль амина.

лот, повышает термостабильность и позволяет в определенных условиях получать из расплава прочные волокна. Однако величина добавки активного компонента и содержание активных группировок не могут быть достаточно большими.

Целесообразнее данные полиамиды применять для получения пленок, которые могут содержать значительное количество активных групп и при-

Таблица 2

Сополимеры ω -иминодизантоновой кислоты, гексаметилендиамина и гексаметилендиаминовой соли адипиновой кислоты

Весовое соотношение АГ : III + I *	Условия нагревания форполиконденсата **		Свойства полимеров			
	температура, С°	время, часы	температура, С°	K ***	вязкость	характер полимера
0	190	30	160—165	1,0	0,25	Белый, хрупкий; растворим в метаноле и разбавленной соляной кислоте
0	260	1	Не плавков		Нерастворим ****	Белый прочный монолит
0,5	230	2,0	160—185	1,0	0,36	То же
4,0	250	1,0	230—237	6,4	Нерастворим	» »
9,0	260	0,5	237—245	11,6	0,58	» »
То же + 10% о-оксидифенила	260	0,75	240—245	12,6	0,71	То же; образует прочные волокна

* Молярное отношение III : Г = 1 : 1. ** Первую стадию проводили при 220° 4 часа. *** K — коэффициент разветвления — отношение найденного по титрованию молекулярного веса части макромолекулы, содержащей одну иминогруппу, к вычисленному. **** После нагревания в ампуле 220° 4 часа с 5% гексаметилендиамина полимер становится плавким при 160—165° и растворимым; вязкость 0,4.

годны для осуществления тех или иных химических обработок с целью модификации. Кроме того, смеси мономеров могут применяться для получения отливок при поликонденсации в жестких условиях в режиме получения глубоко защитных полиамидов.

Для иллюстрации химизма поликонденсации и свойств полимеров в зависимости от условий поликонденсации приведены данные некоторых опытов, сведенные в табл. 1 и 2. В качестве компонентов смесей применяли 1,6-гексаметилендиамин (Г), транс-гексагидротерефталевую кислоту (Н), терефталевую кислоту (Т), гексаметилендиаминовую соль адипиновой кислоты (АГ). Вязкость полимеров оценивали по удельной вязкости 0,5%-ного раствора вещества в трикрезоле. При получении форполиконденсатов на 1 г смеси веществ приходилось 11—13 мл объема ампул.

Выводы

1. Исследована гетерополиконденсация некоторых полиамидобразующих мономеров с иминогруппами в метиленовых цепях.
2. Получен ряд терморезистивных полиамидов с иминогруппами и изучены некоторые их свойства.

Всесоюзный научно-исследовательский
Институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
2 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Szewczuk, *Ann. Chemie*, [12], 6, 53, 1951.
2. Н. М. Богданов, И. А. Спирина, И. В. Жмаева, В. Д. Калмыкова, *Высокомолек. соед.*, 5, 1805, 1963.
3. S. A. Szewczuk, *Industrie des Plastiques modern*, 13, № 3, 25, 1961.
4. S. Allen, D. Drawitt, *Англ. пат.* 610311; *Chem. Abstrs.*, 43, 4052, 1949.
5. S. Allen, T. Bryans, D. Drawitt, *Англ. пат.* 616443; *Brit. Rayon and Silk J.*, 322, 54, 1951.
6. Е. Н. Зильберман, Э. Д. Скорикова, Сб.: *Гетерогенный катализ в химической промышленности*, 1955, стр. 471—480.
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1958, 836.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYAMIDES WITH ALIPHATIC IMINO GROUPS IN THE METHYLENE CHAINS

M. N. Bogdanov, F. M. Mandrosova

Summary

The polycondensation of *bis*-(ω -aminohexyl)-amine, N, N'-*bis*-(ω -aminohexyl)-1,2-ethylenediamine and ω , ω' -iminodienanthic acid with dicarboxylic acids and diamines has been investigated. A number of thermoreactive polyamides with imino groups in the methylene chains has been obtained. Some properties of the polymers have been determined.