

УДК 541.64+678.67

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

I. СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ

A. В. Токарев, Г. И. Кудрявцев

Синтез и исследование ненасыщенных гетероцепочных полимеров представляет большой интерес для получения новых теплостойких материалов. Известно, что образование поперечных химических связей между макромолекулами полимера в результате реакции по $\text{C}=\text{C}$ -связям приводит к изменению физико-механических свойств, в частности к повышению температуры стеклования, уменьшению удлинения при растяжении, потере текучести и ряда других свойств.

Ненасыщенные полиэфиры уже нашли широкое применение в технике как связующий материал при производстве стеклопластиков. Для получения сплошных и привитых химических волокон нам представляется весьма интересным исследовать возможность получения высокомолекулярных ненасыщенных полиамидов.

В ряде опубликованных работ описываются синтезы некоторых полиамидов на основе фумаровой и малеиновой кислот [1—5]. Федотова и Брызина [2] синтезировали и исследовали ненасыщенные полиамиды из малеинового ангидрида и симметричных диаминодиарилметанов. Были получены полимеры, представляющие собой низкомолекулярные смолы, переходящие под действием света и воздуха в нерастворимое и неплавкое состояние. Низкомолекулярная окрашенная смола получена при конденсации малеинового ангидрида с этилендиамином [3]. Колесников и Малошицкий [5] показали возможность получения ненасыщенных полиамидов методом межфазной поликонденсации дихлорангидрида фумаровой кислоты с различными диаминами.

Однако достаточно полных сведений о возможности синтеза волокнообразующих ненасыщенных полиамидов на основе ненасыщенных двухосновных кислот в литературе нет.

Настоящая работа посвящена изучению синтеза высокомолекулярных ненасыщенных полиамидов и свойств полученных полимеров. Объектами исследования явились смешанные полиамиды, содержащие остатки фумаровой и итаконовой кислот.

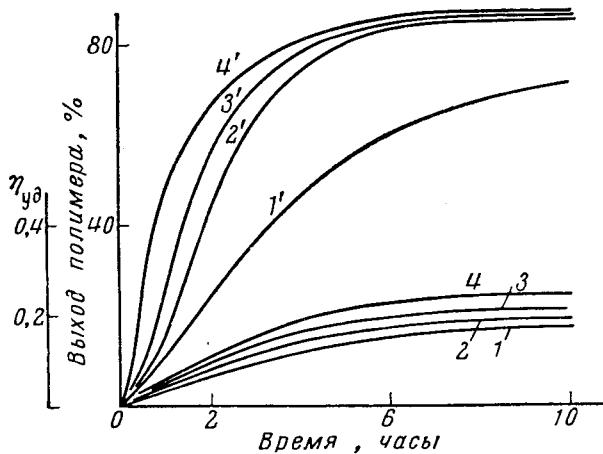
Экспериментальная часть

Синтез полимеров проводили в блоке и в растворе в трикрезоле, в атмосфере азота. В качестве исходных мономеров использовали АГ-соль, капролактам, аминогенантовую кислоту, соли ФГ (соль фумаровой кислоты и гексаметилендиамина) и ИГ (соль итаконовой кислоты и гексаметилендиамина). Соли ФГ и ИГ получали смешением водно-спиртового раствора фумаровой (или итаконовой) кислоты со спиртовым раствором гексаметилендиамина. Все мономеры предварительно тщательно очищали многократной перекристаллизацией и характеризовали. Температура плавления ИГ-соли 121—122°, ФГ-соли 218—220°.

Реакцию амидирования фумаровой и итаконовой кислот бутиламином проводили в запаянных ампулах, в атмосфере азота при 110°, в течение 2 час. Содержащие двойных связей в мономерах, амидах и полимерах определяли бромид-броматным методом [6]. Применимость метода для ненасыщенных полиамидов была предварительно проверена на искусственных смесях солей ФГ, ИГ, АГ и на диамидах фумаровой и итаконовой кислот. Удельную вязкость полимеров определяли в 0,5%-ном растворе в трикрезоле при 20°.

Результаты и их обсуждение

Ненасыщенные полиамиды с добавками ФГ-соли. Реакция поликонденсации в расплаве АГ-соли (или аминоэнантовой кислоты), содержащей небольшие добавки (от 2 до 5 мол. %) ФГ-соли, во всех случаях приводила к образованию нерастворимого и неплавкого ярко



Кинетика совместной поликонденсации в растворе трикрезоле 95 мол. % Al-соли и 5 мол. % ФГ-соли:

1 и 1' — 160°; 2 и 2' — 180°; 3 и 3' — 200°; 4 и 4' — 220°

окрашенного полимера. Как правило, окраска появлялась по достижении температуры реакции 210—220°. Одновременно наблюдалось вслушивание расплава и образование белого налета в верхней, необогреваемой части ампулы.

Для выяснения возможности понижения температуры реакции была исследована поликонденсация в растворе в трикрезоле. При этом предполагалось, что использование трикрезола позволит не только понизить температуру реакции, но и затормозить возможную полимеризацию по $\text{C}=\text{C}$ -связям, поскольку фенолы являются хорошими ингибиторами радикальной полимеризации.

На рисунке показано изменение глубины превращения и вязкости полимеров в зависимости от времени и температуры реакции. Реакцию проводили в запаянных ампулах при весовом отношении крезола к смеси мономеров 1 : 1. По окончании реакции полимер высаживали из раствора метанолом, промывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 50°. Как видно из рисунка, в данных условиях при температуре реакции 200—210° равновесие наступает через 5—6 час. и выход полимера с удельной вязкостью 0,2—0,25 составляет 86—88%.

Для получения высокомолекулярного ненасыщенного сополиамида был применен специальный метод, заключающийся в том, что синтез проводили в трехгорлой колбе с мешалкой, в кипящем трикрезоле, в токе азота. Образующаяся в ходе реакции вода отгонялась вместе с крезолом в ходильник-мерник, где происходило расслаивание, а реакционная смесь все

время пополнялась соответствующим количеством свежего безводного крезола. Полученный таким путем полимер представлял собой светло-желтый порошок с удельной вязкостью 0,5—0,6, который при нагревании в атмосфере азота выше 210° быстро темнел, превращаясь в неплавкий и нерастворимый продукт.

При синтезе высокомолекулярного сополимера растворимый продукт получался только тогда, когда содержание ФГ-соли в исходной смеси не превышало 10%. Введение ФГ-соли выше 10% приводило к получению нерастворимого и неплавкого полимера.

Ненасыщенные смешанные полиамиды с ИГ-солью. Исследование совместной поликонденсации в расплаве смесей, содержащих ИГ-соль, показало, что в таких системах, даже при введении в цепь

Таблица 1

Свойства ненасыщенных сополиамидов с ИГ-солью

Содержание ИГ-звеньев в полимере, мол. %	η_{UD}	Т. пл. полимера, °C	Характеристика полимера
Система ИГ-соль — АГ-соль			
5	0,7	250	Твердый, белый, образует волокно
9	0,7	245	То же
20	0,8	240	»
30	0,7	—	»
40	0,6	209—212	»
50	0,5	184—186	Эластичный, светло-желтый
Система ИГ-соль — аминоэнантовая кислота			
5	0,7	206	Твердый, белый, образует волокно
9	0,6	196	То же
20	0,8	190	»
40	0,7	160—162	Эластичный, желтый
50	0,6	153—155	То же
Система ИГ-соль — капролактам			
5	0,45	192	Твердый, белый, образует волокно
10	0,45	—	То же
20	0,6	182—184	»
40	0,6	165—167	Эластичный, светло-желтый
50	0,6	160—163	Мягкий, желтый

макромолекулы до 50—60 мол. % ненасыщенных амидных звеньев, получаются высокомолекулярные полимеры, хорошо растворимые в типичных для полиамидов растворителях (табл. 1).

Реакцию поликонденсации проводили сначала в токе азота при 200—210° 6—8 час., а затем в вакууме (1—2 мм) при 210—220° в течение 0,5—1 час.

В системы, содержащие от 60 до 95 мол. % АГ-соли, вводили крезол как пластификатор-ингибитор, в количестве ~40 вес. % от веса смеси. Поликонденсация одной ИГ-соли при 210—215° приводила через 2,5—3 часа к образованию спиртого полимера. В тех же условиях, но с добавкой 10—20 вес. % крезола, гель не образуется даже через 6—8 час. Полимер растворим в метаноле.

Все сополимеры, содержащие до 30—40 мол. % ненасыщенных звеньев, представляют собой белые или светло-желтые твердые блоки, из которых легко формуются волокна и пленки. При большей степени ненасы-

щенности образуются вязкие слабо окрашенные полупрозрачные продукты, не способные к волокнообразованию.

Исследование синтеза ненасыщенных полипамидов показывает большое различие в поведении фумаровой и итаконовой кислот при полиамидировании. В то время как с итаконовой кислотой удается получать высоко-молекулярные полиамиды с большой степенью ненасыщенности, с фумаровой кислотой примерно в тех же условиях проведения реакции гелеобразование наступает уже при добавке 3—5% ФГ-соли в исходную смесь мономеров.

Такое поведение кислот явилось несколько неожиданным, поскольку известно, что итаконовая кислота и ее производные более активны в радикальной полимеризации, чем фумаровая кислота и ее производные.

Это обстоятельство наводит на мысль, что при полиамидировании с участием фумаровой кислоты образование геля происходит не в результате раскрытия $>\text{C}=\text{C}<$ -связей, а в результате реакции присоединения аминогруппы по месту двойных связей с образованием сначала разветвленного, а затем и спирального продукта. Двойная связь фумаровой кислоты благодаря сопряжению с двумя карбонильными группами способна в сравнительно мягких условиях присоединять аминогруппу, давая окрашенные аминопроизводные янтарной кислоты [7]. Еще энергичнее присоединение NH_2 -групп по $>\text{C}=\text{C}<$ -связям происходит в амидах и имидах фумаровой и малеиновой кислот [7—9].

При синтезе сополиамидов с добавкой фумаровой кислоты, одновременно с ростом основной цепи гексаметилендиамин присоединяется к $>\text{C}=\text{C}<$ -связи, давая начало ответвлению. Поэтому даже небольшие добавки ФГ-соли в исходную смесь мономеров приводят к образованию геля. Роль крезола сводится в основном к разбавлению смеси.

Для итаконовой кислоты, где сопряжение $>\text{C}=\text{C}<$ -связи осуществляется только с одной карбонильной группой, такая реакция в данных условиях является менее характерной (табл. 2 и 3).

Таблица 2
Взаимодействие фумаровой и итаконовой кислот с бутиламином

Система	Содержание насыщенной кислоты, определенное бромированием, г		Не прореагировало $\text{C}=\text{C}$ -связей, %
	в исходной смеси	после 2 час. прогрева	
Фумаровая кислота + бутиламин (1 : 2)	1,8780	1,6150	86
Итаконовая кислота + бутиламин (1 : 2)	2,3182	2,3622	101,8

Таблица 3
Влияние крезола на содержание $>\text{C}=\text{C}<$ -связей в полимере при полиамидировании

Система	Условия реакции			Содержание $>\text{C}=\text{C}<$ -связей, мол. %		$\eta_{\text{уд}}$
	среда	температура, °С	время	в исходной смеси	в полимере	
40% ИГ-соли + 60% АГ-соли	В токе азота	210	6 час.	40	33,8	0,65
40% ИГ-соли + 60% АГ-соли + крезол (40 вес. %)	В вакууме В токе азота В вакууме	230 210 230	45 мин. 6 час. 45 мин.	40	38,5	0,77

Из табл. 2 и 3 видно, что при полиамидировании с участием итаконовой кислоты присоединения аминогруппы по месту $>\text{C}=\text{C}<$ -связей практически не происходит. Заметное влияние на содержание $>\text{C}=\text{C}<$ -связей в полимере оказывает крезол, который ингибитирует реакцию полимеризации по $>\text{C}=\text{C}<$ -связям. Таким образом, для систем, содержащих итаконовую кислоту, ответственной за образование спиртого нерастворимого полимера является реакция полимеризации, а не реакция присоединения. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что при поликонденсации в расплаве чистой ИГ-соли и смесей, содержащих значительное количество ИГ-соли, без добавления крезола гелеобразование наступает не в ходе синтеза, а после многочасового выдерживания полимеров в расплавленном состоянии, т. е. наблюдается характерный для радикальной полимеризации индукционный период, вызванный различными примесями, содержащимися в системе.

Коршак и Фрунзе показали [10], что при конденсации диаминов с янтарной кислотой возможно образование имидных циклов на конце растущей цепи, что приводит к остановке роста макромолекулы.

Очевидно, при поликонденсации с участием фумаровой или малеиновой кислот «имидный эффект» также играет значительную роль, особенно после образования на конце растущей макромолекулы аминопроизводной янтарной кислоты. Для итаконовой кислоты такая реакция имеет меньшую вероятность вследствие возникающих стерических затруднений, связанных с наличием винильного заместителя у α -углеродного атома, что и позволяет получать полимер более высокого молекулярного веса.

Выводы

1. Исследована возможность получения в расплаве и в растворе в крезоле высокомолекулярных, ненасыщенных смешанных полиамидов, содержащих остатки фумаровой и итаконовой кислот.

2. Установлено, что при синтезе ненасыщенных смешанных полиамидов с фумаровой кислотой происходит гелеобразование при содержании ФГ-соли в исходной смеси 2—5 мол. % (в расплаве) и выше 10 мол. % (в растворе). С ИГ-солью можно получать растворимые высокомолекулярные ненасыщенные волокнообразующие полиамиды с содержанием ненасыщенных амидных звеньев до 40 мол. %.

3. Высказано предположение, что различие в поведении ненасыщенных кислот при полиамидировании связано с тем, что в случае фумаровой кислоты гелеобразование наступает в результате присоединения NH_2 -групп по $>\text{C}=\text{C}<$ -связям, а в случае итаконовой кислоты сшивание происходит в результате термополимеризации $>\text{C}=\text{C}<$ -связей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. W. K. Bertwistle, Англ. пат. 609792, 1948; Chem. Abstrs., **43**, 2228, 1949.
2. О. Я. Федотова, С. П. Брысина, Высокомолек. соед., **2**, 875, 1960.
3. R. Mihail, S. Bitman, A. Rizea, J. Polymer Sci., **30**, 423, 1958.
4. G. Champetier et al., Compt. rend., **246**, 428, 1958.
5. Г. С. Колесников, А. С. Малошицкий, Высокомолек. соед., **2**, 1119, 1960.
6. F. E. Critchfield, Analyt. Chem., **31**, 1406, 1959.
7. L. H. Flett, W. H. Gardner, Maleic anhydride derivatives, N. Y., 1952, p. 98.
8. M. Frankel, I. Liwschitz, J. Amiel, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 330, 1953.
9. I. Kovacic, R. W. Hein, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1187, 1959.
10. B. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., **4**, 1761, 1962.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF UNSATURATED FIBER-FORMING POLYMERS

I. SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYAMIDES

A. V. Tokarev, G. I. Kudryavtsev

Summary

The possibility of synthesizing high molecular unsaturated copolyamides containing fumaric and itaconic acid residues has been investigated in the melt and in cresol solution. It has been found that gelation takes place in the synthesis of unsaturated polyamides with fumaric acid if the hexamethylene salt content in the initial mixture is 3–5 mole % for the melt and above 10 mole % for the cresol solution. With the hexamethylene salt of itaconic acid soluble high molecular unsaturated fiber-forming polyamides with up to 40 mole % content of unsaturated amide units have been obtained. It has been suggested that the difference in behavior of the unsaturated acids during polyamination is due to addition of NH₂ to the double bond in the case of fumaric acid, which causes gelation, whereas in the case of itaconic acid crosslinkage takes place as the result of thermopolymerization of the C = C double bond.