

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

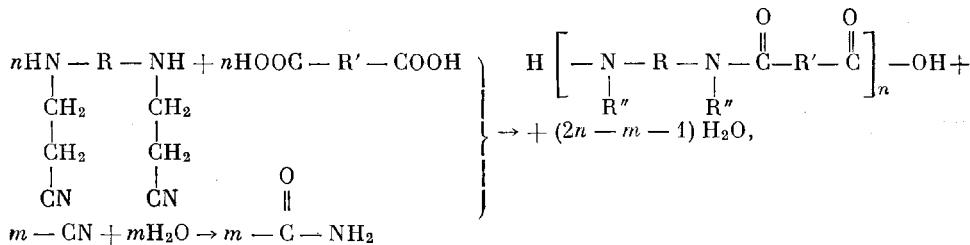
№ 9

УДК 678.675

ПОЛИАМИДЫ ИЗ ДИЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ДИАМИНОВ И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ*

**О. Я. Федотова, М. И. Штильман, [И. П. Лосев],
Э. И. Хоффбауэр**

В предыдущем сообщении [1] мы показали, что N,N'-дицианэтилированные диамины вступают в реакцию равновесной поликонденсации с дикарбоновыми кислотами, образуя при этом низкомолекулярные полиамиды. Было показано, что часть нитрильных групп боковых цепей полиамидов, полученных реакцией в расплаве, подвергается омылению до амидных групп водой, выделяющейся в процессе реакции:



где R'': $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ или $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2$.

Другие возможные побочные реакции, например реакции нитрильных и карбоксильных групп, децианэтилирование при мягких температурных условиях, не имеют места, что подтверждается определением количества аммиака, выделяющегося при омылении боковых функциональных групп. Повышение температуры реакции выше 160° уменьшает количество выделяющегося аммиака и приводит к получению пространственных полимеров.

Ранее нами были описаны полигексаметилен-N,N'-ди-(β-цианэтил)адипинамид и поли-*n*-фенилен-N,N'-ди-(β-цианэтил)адипинамид. В данной работе продолжено исследование реакции дицианэтилированных диаминов с дикарбоновыми кислотами и впервые получены полиамиды из двуядерных ароматических диаминов и адипиновой кислоты, а также из дицианэтилированного гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот от плавелевой до себациновой.

Необходимо отметить, что дицианэтилированные ароматические диамины не вступают в реакцию Шоттена — Баумана ввиду сильно пониженной реакционной способности вторичной аминогруппы вследствие наличия во-

* II сообщение из серии «Синтез и превращения полиамидполинитрилов».

дородной связи между атомом водорода этой группы и атомом азота цианэтильного заместителя [2]. В связи с этим не представляется возможным применить для синтеза полiamидов из этих диаминов поликонденсацию на поверхности раздела фаз. В качестве исходных ароматических диаминов были выбраны N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенил, N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил, N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенилметан и N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан. Получение их было описано ранее [2].

Теоретическое содержание боковых функциональных азотсодержащих групп в полiamидах наблюдалось при нагревании исходных веществ при 160°. Повышение температуры реакции до 180° приводило к значительному снижению содержания этих групп в полимере; все расчеты при этом проводили на нитрильную группу. Несмотря на некоторую ошибку ($\sim 0,5\%$), это позволяло достаточно точно отметить момент начала контролируемых побочных реакций (рис. 1). Поликонденсацию дицианэтилированного бензилина проводили только при 200°, так как при более низкой температуре реакционная смесь не расплывалась.

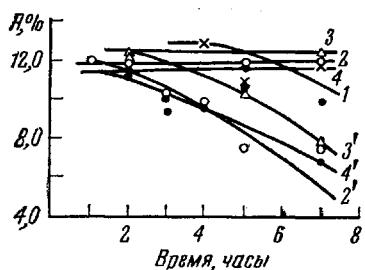


Рис. 1. Изменение содержания боковых азотсодержащих групп (A) со временем при различных температурах реакции.

Полiamиды из адипиновой кислоты и:
 1 — N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенила (200°); 2 — N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенила (160°); 2' — то же (180°);
 3 — N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенилметана (160°); 3' — то же (180°); 4 — N,N'-ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана (160°); 4' — то же (180°).

таты их анализов, а также некоторые расхождения расчетных и найденных значений, очевидно, объясняются частичным омылением боковых нитрильных групп до амидных. Вероятно,

Невысокая реакционная способность исходных диаминов и невозможность повысить температуру реакции привели к получению полимеров невысокого молекулярного веса. На это указывают сравнительно высокие значения кислотных и аминных чисел полiamидов, определенные в процессе реакции (рис. 2).

Отделенные от низкомолекулярных примесей полiamиды представляют собой низкоплавкие, хрупкие вещества. Результаты некоторых свойств представлены в табл. 1.

Отделенные от низкомолекулярных примесей полiamиды представляют собой низкоплавкие, хрупкие вещества. Результаты некоторых свойств представлены в табл. 1.

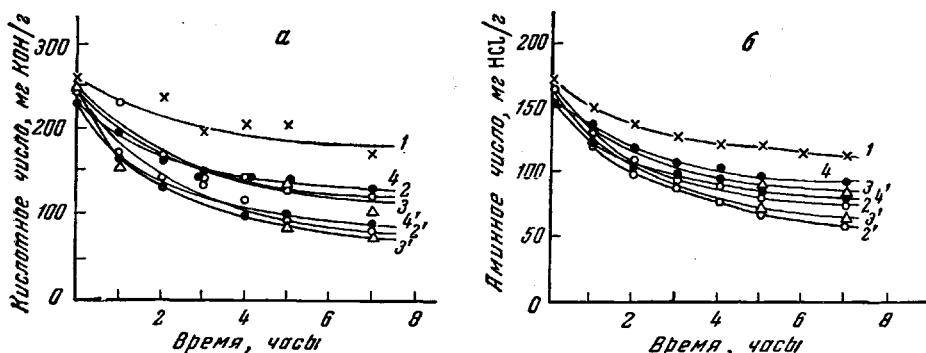


Рис. 2. Изменение содержания кислотных (а) и аминных (б) чисел в зависимости от продолжительности реакции.

Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

этим же объясняется растворимость полiamидов. Они хорошо растворяются в трикрезоле, диметилформамиде, спиртах. Вода не может служить растворителем таких полiamидов, но и не осаждает их из растворов. Кетоны

плохо растворяют такие N-замещенные полиамиды, и они были использованы для выделения полимеров в чистом виде.

С другой стороны, на ИК-спектрах полиамидов ясно различима область поглощения нитрильных групп в области 2250 см^{-1} ; следовательно, лишь часть их омылялась до амидных. Температуры размягчения полиамидов повышались с повышением температуры реакции, а следовательно, и с увеличением молекулярного веса. Кривые зависимости деформации от температуры, определенные на конистометре Хеплера, характерны для низкомолекулярных аморфных полимеров (рис. 3).

В качестве исходных веществ при синтезе алифатических полиамидов были использованы средние соли дицианетилированного гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот, от щавелевой до себациновой (табл. 2).

Ввиду того что средние соли янтарной, малоновой и пимелиновой кислот синтезировать не удалось, полиамиды этих кислот получали их конденсацией с эквимолекулярными количествами ДЦГМД. Так как повышение температуры приводит к уменьшению содержания боковых функциональных групп, поликонденсацию проводили при 160° . При омылении боковых групп полиамидов выделялось теоретическое количество амиака, что указывает на отсутствие побочных процессов, вызывающих образование пространственных структур. Исключение составляет поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметиленоксамид, получение которого вели при 210° ввиду высокой температуры плавления соли (табл. 3).

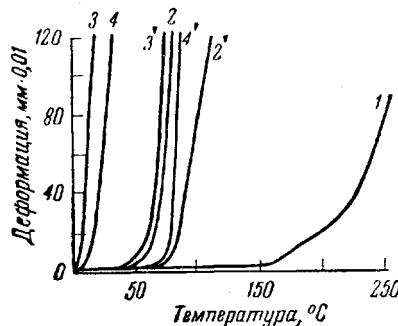


Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров.

Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

Полиамиды на основе адипиновой кислоты
(продолжительность реакции 7 час)

Таблица 1

Исходный диамин	Температура ре-акции, °C	Мол. вес по кон-цевым группам	η уд. 0,5 %-ного раствора в диметилформамиде	Содержание боко-вых азотсодержа-щих групп, %		Элементарный состав, %					
				найдено	вычис-лено	найдено			вычислено на осново-молъ		
						C	H	N	C	H	N
N,N'-Ди-(β-цианэтил)-4,4'-диаминодифенил	200	1950	0,05	11,8	12,85	—	—	—	—	—	—
N,N'-Ди-(3-цианэтил)-4,4'-диаминодифе-нилметап	160	1450	0,041	12,35	12,60	62,83 62,61	7,82 7,63	11,56 11,54	72,46	6,28	13,52
То же	180	2200	—	7,95	12,60	—	—	—	—	—	—
N,N'-Ди-(3-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил	160	1000	0,04	10,8	12,15	63,91 63,86	7,34 7,35	10,97 11,07	72,89	6,54	13,08
То же	180	1800	—	7,5	12,15	—	—	—	—	—	—
N,N'-Ди-(β-цианэтил)-4,4'-диамино-3,3'-ди-метилдифенилметан	160	1150	0,044	9,7	11,80	67,37 67,54	7,49 7,52	10,93 10,93	73,26	6,79	12,64
То же	180	2000	—	4,85	11,80	—	—	—	—	—	—

Как и следовало ожидать, полученные полиамиды низкоплавки и хорошо растворимы в спиртах, диметилформамиде, крезоле, феноле, сильных кислотах. Полиамиды, полученные из низших кислот, растворимы даже

Таблица 2
Соли дицианэтилированного гексаметилендиамина

Соль диамина	Т. пл., °C
NCCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ CN·HOOC COOH	205—206
NCCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ CN·HOOC(CH ₂) ₃ COOH	67—68
NCCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ CN·HOOC(CH ₂) ₄ COOH	120—123
NCCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ CN·HOOC(CH ₂) ₅ COOH	120—121
NCCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ CN·HOOC(CH ₂) ₇ COOH	91—93
NCCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ CN·HOOC(CH ₂) ₈ COOH	118—119

Таблица 3
Полиамиды на основе дицианэтилированного гексаметилендиамина

Полиамид	Темпера- тура реак- ции, °C	η _{dil} 0,5%-ного раствора в ме- таноле	Т. капле- падения, °C	Содержание боковых азотсо- держащих групп в пересче- те на нитрильную, %	
				найдено	вычислено
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленоксамид	210	0,03	97	14,91	18,85
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленмалонамид	160	0,030	86	17,65	17,90
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленсукициnamид	160	0,024	45	17,72	17,10
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленглутарамид	160	0,029	73	16,61	16,35
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленадипинамид	160	0,033	82	15,29	15,63
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленпимелинамид	160	0,029	87	15,41	15,01
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленуберинамид	160	0,035	89	14,02	14,43
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметиленазелайнамид	160	0,040	85	13,49	13,90
Поли-N,N'-ди-(β-цианэтил)- гексаметилен себацинамид	160	0,040	83	13,31	13,40

в воде. Полиадипин- и полипимелинамиды в воде растворяются частично. Полиамиды азелайновой и себациновой кислот плохо растворяются в воде. Температуры каплепадения полиамидов не превышают 100°.

Экспериментальная часть *

Получение полиамидов проводили в пробирках с отводом, куда помещали расчитанные количества диамина и кислоты. Реакцию проводили в атмосфере сухого очищенного азота.

Содержание боковых азотсодержащих групп определяли нагреванием навески полимера с ортофосфорной кислотой, взятой в расчете 10 г на 1 г навески, при 150—170°. После нагревания реакционную смесь переносили в перегонную колбу с насадкой Кельдяля и подщелачивали. Выделяющийся аммиак улавливали раствором титрованной 0,5 н. соляной кислоты.

Кислотные и аминные числа определяли потенциометрическим титрованием метанольных растворов полиамидов метанольными растворами HCl и KOH. Определение кислотных и аминных чисел полиамида из дицианэтилированного бензидина проводили обратным титрованием.

ИК-спектры снимали с пленок полиамидов, нанесенных на пластинки из NaCl, при помощи спектрофотометра UR-10.

Измерение зависимости деформации от температуры проводили на консистометре Хеплера при нагрузке 0,25 кг.

Температуру каплепадения определяли в приборе Убеллоде, а удельные вязкости 0,5%-ных растворов — в вискозиметре Пинкевича.

* В проведении экспериментальной работы принимала участие З. С. Федотова.

Выводы

1. Синтезирован и описан ряд неизвестных ранее полиамидов из дицианэтилированных ароматических диаминов и adipиновой кислоты.
2. Исследованы некоторые закономерности поликонденсации этих соединений в расплаве.
3. Получен и описан ряд неизвестных ранее полиамидов из N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот от щавелевой до себациновой.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
30 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленецкая, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1964, стр. 139.
2. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 34, 181, 1964.

POLYAMIDES FROM DICYANETHYLATED DIAMINES AND DICARBOXYLIC ACIDS

O. Ya. Fedotova, M. I. Shtilman, [I. P. Losev],
E. I. Hofbauer

Summary

A number of heretofore unknown polyamides from dicyanethylated aromatic diamines and adipic acid have been synthesized and described. The polycondensation of these compounds in the melt has been investigated. Several unknown polyamides from N,N'-di-(β-cyanethyl)hexamethylenediamine and dicarboxylic acids from oxalic to sebacic have also been synthesized and described.