

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 2

УДК 678.675

АМИДЭТИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ*

О. Я. Федотова, М. И. Штильман

В предыдущих сообщениях был описан ряд N-цианэтилированных полiamидов и полимочевин [1—3]. Низкая температура плавления и хорошая растворимость этих полимеров создали предпосылки для проведения ряда полимераналогичных превращений этих веществ, что дало возможность получить разветвленные и пространственные полимеры, а также перейти от одного полимерного ряда к другому. Реакционноспособной группой в этих превращениях является нитрильная группа.

Органические нитрилы — вещества с высокой реакционной способностью. Они реагируют почти со всеми классами органических соединений. Многие реакции нитрилов идут в присутствии кислых катализаторов либо в среде концентрированных органических, либо минеральных кислот. В связи с этим представляло интерес выяснить, как ведут себя боковые нитрильные группы цианэтилированных полiamидов и полимочевин в этих условиях.

Ранее мы показали, что основная цепь незамещенных и особенно N-замещенных полимочевин устойчива к деструкционным процессам в присутствии сильных кислот в мягких температурных условиях [1, 2].

С целью выяснения влияния кислот на цианэтилированные полимеры были исследованы образцы полимочевины из дицианэтилированного гексаметилендиамина и гексаметилендицианата [3], выдержанные при комнатной температуре в 98 %-ной серной и 85 %-ной муравьиной кислотах, а также в смеси последних при соотношении 1 : 1 (по объему). Анализ образца, полученного после обработки серной кислотой, показал, что боковые нитрильные группы в этих условиях превращаются в амидные. На это указывают исчезновение на ИК-спектрах поглощения нитрильной группы (2250 см^{-1}) и заниженные значения содержания азота и углерода. С другой стороны, на спектрах отсутствует поглощение карбоксильной группы ($1700—1725 \text{ см}^{-1}$). Наблюдается также изменение характера поглощения амидной группы ($3200—3500 \text{ см}^{-1}$), где можно отметить дуплет первичной амидной группы (рис. 1).

Известно, что омыление нитрилов до амидов в присутствии кислот проходит через стадию образования имидосоединений. Так, в случае пропускания хлористого водорода через эфирный раствор нитрила происходит в большинстве случаев образование солей состава $\text{RCN} \cdot 2\text{HX}$, которые, вероятно, имеют строение галогенидов иммоний-галогенидов и при реакции с водой образуют амиды или их галогенгидраты [4]. Известны также случаи образования промежуточных продуктов присоединения при омылении нитрилов серной кислотой [4, 5]. В данном случае нам не удалось выделить таких соединений в чистом виде, однако на ИК-спектрах не полностью гидролизованного продукта хорошо различимы интенсивные области поглоще-

* 5-е сообщение из серии «Синтез и превращения полiamидполинитрилов».

ния сульфоэфирных групп ($625, 1140, 1480 \text{ см}^{-1}$), не совпадающие в то же время с областями поглощения, характерными для сульфатов (1300 см^{-1}), которые бы имели место при наличии плохо отмытой серной кислоты.

Интересно, что степень омыления боковых нитрильных групп понижается с уменьшением содержания в омыляющей смеси серной кислоты. Но даже в случае применения одной лишь концентрированной муравьиной кислоты степень омыления достаточно высока, на что указывают данные элементарного анализа. Применение для определения степени омыления

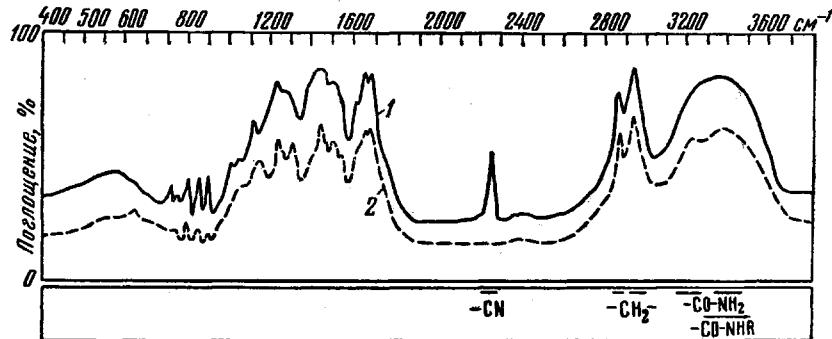


Рис. 1. ИК-спектры полимочевин из N,N' -ди-(β -цианэтил)гексаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата:

1 — исходный образец; 2 — образец, обработанный концентрированной H_2SO_4

химического функционального и спектрального анализов в данном случае невозможно, так как выделяющийся при омылении аммиак может принадлежать амидогруппе, и невозможно провести соответствующих калибровочных измерений.

Появление в боковой цепи N -замещенных полiamидов первичной амидной группы увеличивает межмолекулярное взаимодействие за счет дополнительной возможности образования водородной связи между кислородом и водородом амидных групп. Это резко повышает температуру размягчения полимеров (рис. 2), причем повышение соответствует увеличению степени омыления. Изменяется также растворимость полимеров. Если исходная N -цианэтилированная полимочевина хорошо растворима в диметилформамиде, то у полученного полимера растворимость в диметилформамиде падает и появляется способность набухать в воде.

Как известно, взаимодействие нитрилов со спиртами в условиях реакции Риттера [6] в присутствии серной кислоты приводит к алкилированию нитрила и образованию вторичного амида. Наиболее легко в этих условиях нитрилы алкилируются третичными спиртами и другими соединениями, способными давать вторичный или третичный карбониевый ион.

Ставя перед собой задачу выяснить, как влияет на свойства N -замещенных полимочевин характер замещающего радикала, мы провели алкилирование триметилкарбинолом полимочевины из дицианэтилированного гексаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата. Синтез проводили в муравьиной кислоте, куда вводили требуемые количества спирта и серной кислоты в качестве катализатора. После тщательного гидролиза и отмычки водой полученный продукт представлял собой белый порошок, хорошо растворимый в концентрированных кислотах, трикрезоле, диметилформамиде и набухающий в воде.

При сравнении ИК-спектров N -замещенных полимочевин, содержащих в боковой цепи первичную и вторичную амидные группы, можно отметить лишь два отличия. В первом случае имеет место поглощение первичной амидной группы в виде двух пиков в области $3100—3500 \text{ см}^{-1}$. Во втором случае в этой области наблюдается лишь поглощение вторичной амидной

группы, но зато появляется поглощение группы $\text{--C}(\text{CH}_3)_3$ рядом с метиленовым дуплетом (2960 cm^{-1}). В остальном оба спектра совершенно идентичны (рис. 3). Эти спектры были сняты с образца полимера, обработанного эквимолекулярным количеством триметилкарбинола по отношению к содержащимся в полимере нитрильным группам.

Изучение термомеханических свойств таких амидэтилированных полимочевин показало, что замещение боковой первичной амидной группы приводит к некоторому понижению температуры размягчения полимера. Однако продолжает сказываться наличие в боковой амидной группе одного

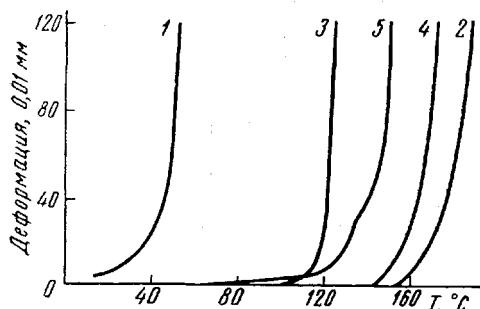


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые полимочевин из N,N' -ди-(β -цианэтил)гексаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата:
1 — исходный образец; 2 — полимер, омыленный серной кислотой; 3 — полимер, омыленный муравьиной кислотой; 4 — полимер, омыленный смесью кислот; 5 — полимер, обработанный триметилкарбинолом

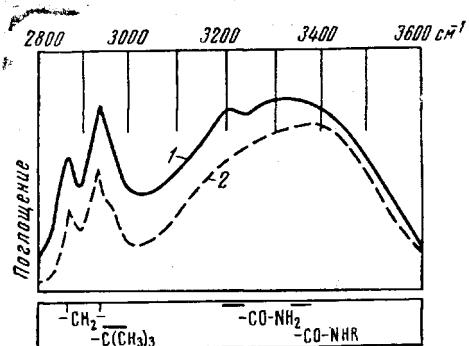
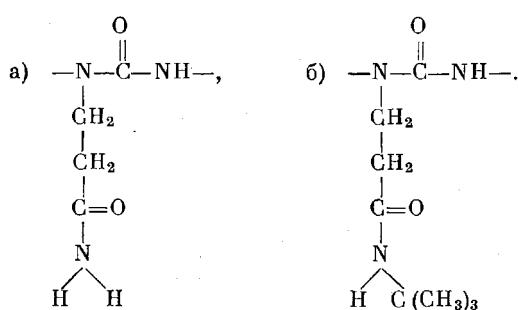


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры амидэтилированных полимочевин:
1 — замещающий радикал $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$; 2 — замещающий радикал $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2$

атома водорода, способного участвовать в образовании межмолекулярной водородной связи (рис. 2):



Необходимо отметить, что применение в качестве растворителя серной кислоты приводит к получению полимочевины с преимущественно замещающим радикалом (a). Вероятно, образование сернистых соединений, о которых упоминалось выше, препятствует реакции с триметилкарбинолом. Этим же объясняется отсутствие поглощения нитрильной группы даже на ИК-спектрах образцов, обработанных недостатком триметилкарбинола. К сожалению, повышенная склонность N -третичных изобутиламидов к омылению с выделением аммиака не позволила провести функциональный анализ на содержание боковых первичных амидных групп [6].

Изучение рентгенограмм, снятых с образцов цианэтилированной, амидэтилированной и (N -трет.бутил)амидэтилированной полимочевин, показа-

ло, что введение в последнюю боковых амидных групп приводит к возникновению беспорядочно расположенных межмолекулярных водородных связей и полному нарушению и без того слабо выраженной кристаллической структуры полимочевин.

Экспериментальная часть *

Омыление полинитрилов. 3 г полимочевины из дицианэтилированного гексаметилендиамина и гексаметилендиизопианата растворяли при перемешивании в 16 мл кислоты или смеси кислот и оставляли на 15 час. Затем раствор при переме-

Таблица 1
Омыление полимочевин

Омылающая среда	Выход полимера, %	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в НСООН	Элементарный анализ, найдено, %			Степень превращения, %
			C	H	N	
Исходный образец	—	0,31	60,92	9,15	20,92	—
98%-ная H ₂ SO ₄	93,0	0,33	60,90	8,86	21,11	
85%-ная НСООН	90,5	0,31	56,00 56,15	7,85 7,80	18,74 19,00	100
50%-ная смесь кислот	91,3	0,34	60,42 60,38	7,90 7,71	20,47 20,17	20
			56,89 56,81	7,99 8,11	19,03 19,21	90

Примечание. Вычислено: для нитрила С 61,60, Н 8,72, N 21,53; для амида С 56,40, Н 8,92, N 19,72.

Таблица 2
Взаимодействие цианэтилированных полимочевин
с триметилкарбинолом

Опыт № *	Количество введенного в реакцию триметилкарбинола, моли на основное звено исходного полимера	Выход, % от количества исходного полимера	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в НСООН	Содержание азота **, %
1	0,25	92,7	0,31	19,45 19,11
2	0,50	90,4	0,32	19,48 19,01
3	0,75	89,1	0,31	19,02 18,89
4	1,00	90,4	0,31	19,51 19,26
5	2,00	89,7	0,29	19,19 19,31
6	0,50	83,5	0,37	17,72 17,53
7	1,00	100,5	0,34	17,23 17,34
8	2,00	98,0	0,33	17,01 17,07

* Опыты 1–5 выполнены в серной кислоте, опыты 6–8 — в муравьиной кислоте.

** Вычислено для полимочевины с замещающим звеном CH₂CH₂CONH₂ — 19,72%, с замещающим звеном CH₂CH₂CONHC(CH₃)₃ — 15,57%.

шивании по каплям выливали в 10%-ный раствор аммиака. Выпавший полимер отделяли и тщательно промывали сначала раствором аммиака, а затем водой до нейтральной реакции. Полученные образцы высушивали до постоянного веса в вакууме при 40°, измельчали и анализировали.

Результаты омыления приведены в табл. 1.

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

Взаимодействие полинитрилов с триметилкарбинолом. 3 г полимочевины растворяли при перемешивании в 25 мл концентрированной серной или муравьиной кислоты. В последнем случае в раствор добавляли 3 мл концентрированной серной кислоты. После полного растворения полимера в полученный раствор добавляли расчетное количество триметилкарбинала (2,28; 1,14; 0,86; 0,57; 0,29 г соответственно при соотношениях 2,00 : 1; 1,00 : 1; 0,75 : 1; 0,50 : 1; 0,25 : 1).

Раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 15 час., после чего полимер выделяли добавлением по каплям его раствора в раствор аммиака. Полученный бесцветный порошок тщательно отмывали спиртом раствором аммиака, затем водой до нейтральной реакции, высушивали в вакууме при 40° до постоянного веса, затем анализировали. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Исследование полимеров. Удельные вязкости полимеров были определены вискозиметром Пинкевича. ИК-спектры снимали с твердых растворов полимеров в КВР на спектрофотометре UR-10. Рентгенограммы были сняты на рентгеновском аппарате для структурного анализа с ионизационной регистрацией УРС-50 И. Термомеханические кривые были сняты на консистометре Хенпла при нагрузке 500 Г/см².

Выходы

1. Установлено, что боковые нитрильные группы полиамидполинитрилов омыляются в присутствии концентрированных кислот до амидных при комнатной температуре, причем этот процесс не сопровождается деструкцией основной или боковой цепи.

2. Увеличение степени омыления нитрильных групп до амидных повышает температуру размягчения полимеров.

3. Показано, что полиамидполинитрилы вступают в условиях реакции Риттера во взаимодействие с третичными спиртами.

4. Введение третичного бутильного заместителя в боковую амидную группу ослабляет межмолекулярное взаимодействие амидэтилированных полимеров, понижая их температуру размягчения.

5. Проведение реакций в растворе в серной кислоте невозможно ввиду конкурирующей реакции омыления.

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

Поступила в редакцию
27 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. А. Лаптева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 80.
2. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Изв. Вышш. уч. завед., Химия и химич. технол., 6, 260, 1963.
3. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 7, 264, 1965.
4. Е. Н. Зильberman, Ж. общей химии, 32, 900, 1962.
5. G. Trawagli (Univ. Urbino, Italy). Studi Urbinati, Fac. farm., 27, 5, 1957.
6. J. J. Ritter, P. P. Minieri, Amer. Chem. Soc., 70, 4045, 1948.

AMIDETHYLATED POLYUREAS

O. Ya. Fedotova, M. I. Shtilman

Summary

Cyanethylated polyureas react with concentrated acids in the cold, the nitrile group in the side chain hydrolyzing to a primary amine. This augments the molecular interaction of the polymer, raising its softening temperature. Substitution of the amide side chain of the polymer by an alkyl radical lowers its softening temperature and improves its solubility.