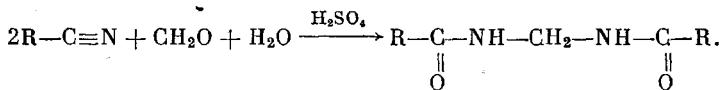


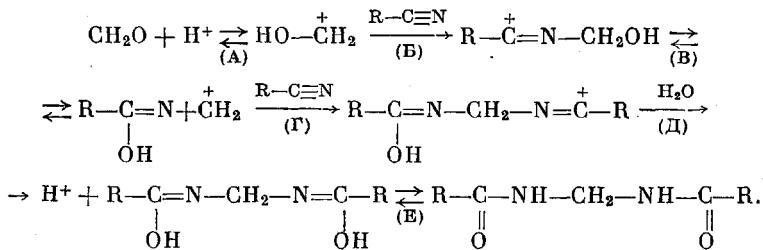
УДК 678.01:54+678.675

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ Н-ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДОВ  
И ПОЛИМОЧЕВИН С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ\**О. Я. Федотова, М. И. Штильман*

Впервые реакция нитрилов с формальдегидом была описана Хеплом [1, 2]:

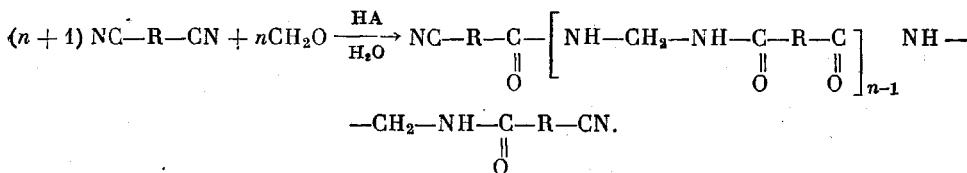


Впоследствии было показано, что другие альдегиды также могут вступать во взаимодействие с нитрилами [3] и был предложен механизм этой реакции [3, 4]. Установлено, что реакция идет не через омыление нитрила до амида с последующим взаимодействием с формальдегидом, а через образование карбониевого иона и может быть представлена следующей схемой:



Вероятно, промежуточные карбониевые соединения могут существовать в сульфатной форме.

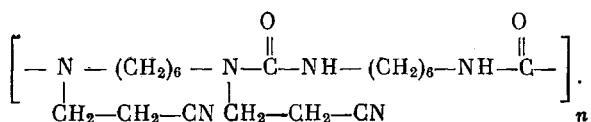
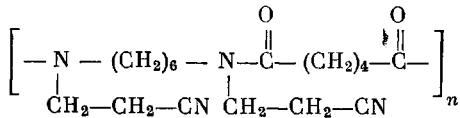
В последнее время опубликован ряд сообщений о получении полiamидов реакцией динитрилов с формальдегидом на холода в присутствии кислых катализаторов [4—8]:



Образующиеся линейные полiamиды по своим свойствам не отличаются от обычных полiamидов и могут рассматриваться как полимеры на основе метилендиамина.

\* 6-е сообщение из серии «Синтез и превращения полiamидполинитрилов».

В данной работе описан синтез и изучены продукты взаимодействия полинитрилов с формальдегидом. В качестве исходных полимеров были выбраны полиамид из N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметилендиамина и дихлорангидрида адициновой кислоты, полученный на границе раздела фаз, и полимочевина из того же диамина и гексаметилендиизоцианата, со структурными формулами элементарного звена соответственно:

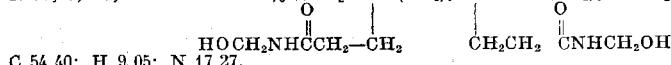


Реакцию проводили в 85%-ной муравьиной кислоте в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Донором формальдегида являлся кристаллический триоксан. Скорость реакции зависела от концентрации исходных веществ и количества серной кислоты. В конце реакции

#### Взаимодействие [полиамидполинитрилов с формальдегидом

Опыт №	Полимер	Количество триоксана		Выход		Содержание азота, %
		г	моля $\text{CH}_2\text{O}$ на моль $-\text{C}\equiv\text{N}$	г	% к исходному полимеру	
1	Полиамид	Исходный полимер		—	—	15,20
		0,063	0,10	—	—	—
		0,157	0,25	3,33	95,1	14,91
		0,314	0,50	3,39	97,0	15,11
		0,471	0,75	3,43	97,9	14,81
2	Полимочевина	6,300	10,0	1,003	28,7	14,90
		Исходный полимер		—	—	14,02
		0,055	0,075	3,27	86,0	13,75
		0,222	0,30	4,38	97,7	13,35
		0,741	1,00	4,40	98,0	13,13
3	Полимочевина	7,410	10,0	1,317	30,5	19,00
				—	—	18,74
				—	—	—
				—	—	—
				—	—	—

П р и м е ч а н и я. Загрузка полiamида во всех опытах 3,50 г, полимочевины 4,50 г. Количество муравьиной кислоты во всех опытах 10 мл, серной — 1 мл. Содержание OH-групп в продукте, полученном в опыте 9—6,74%, его уд. вязкость в НСООН — 0,27. Продукты, полученные в опытах 5 и 9, растворимы в воде и концентрированных кислотах. Остальные полимеры сильно набухают в воде. Для продукта, полученного в опыте 9, найдено %: С 55, 36; 50,07; Н 8,96; 8,87; Н 16,39; 16,57. Вычислено % для  $[-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}]_n$



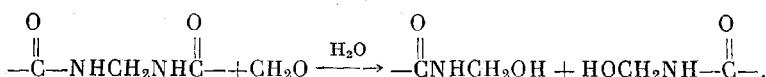
раствор желатинизировался. Полученный продукт промывали водой, раствором аммиака и снова водой по нейтральной реакции промывных вод. В некоторых случаях, когда реакционная смесь представляла собой прозрачный раствор (в случае избытка формальдегида), продукт выделяли добавлением этого раствора при перемешивании в раствор аммиака. Полученный полимер высушивали и анализировали. Результаты опытов приведены в таблице.

Необходимо отметить, несмотря на указание, что сама муравьиная кислота может служить катализатором реакции нитрилов с формаль-

дегидом [6], реакция цианэтилированных полимеров и формальдегида в отсутствие серной кислоты практически не идет. Введение  $H_3PO_4$  не ускоряло реакцию по сравнению с  $H_2SO_4$ . Увеличение количества серной кислоты, например до 50% по объему, ускоряло реакцию почти до мгновенной желатинизации. Однако это приводило к сильному разогреванию реакционной смеси, особенно при больших количествах триоксана, и вызвало обильное выделение углекислого газа, продукта распада  $HCOOH$  в присутствии серной кислоты при повышенной температуре. С другой стороны, быстрая желатинизация реакционной смеси препятствовала хорошему перемешиванию исходных веществ.

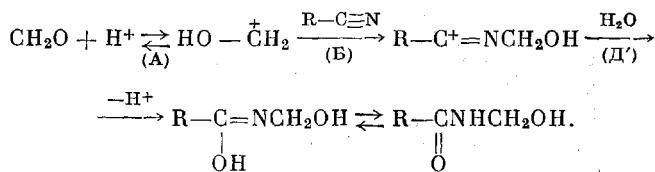
Интересно, что увеличение количества вводимого в реакцию формальдегида лишь до определенной степени способствует образованию продуктов пространственного строения. При большом количестве формальдегида получаются сильно набухающие (а в случае полиамида даже растворимые) в воде полимеры. С увеличением количества введенного в реакцию формальдегида растворимость продуктов даже в концентрированной серной кислоте резко падает, однако они продолжают набухать в воде. Очевидно, это объясняется различием в полимерах амидных групп, получающихся при омылении нитрильных групп, не прореагировавших с формальдегидом.

При большом избытке формальдегида они снова растворяются в концентрированной кислоте и диметилформамиде. При добавлении триоксана в раствор полинитрила в кислоте смесь сначала желатинизируется, а затем осадок начинает растворяться до получения прозрачного раствора. Вероятно, объяснение этих фактов лежит в известном явлении формолиза:



В литературе описаны подобные процессы, проходящие в кислых средах [9, 10].

Другим источником метилольных групп в полимерах, обработанных избытком формальдегида, может быть блокирование концевых функциональных групп реагирующих полиамида и полимочевины. Продукт реакции (Б) ввиду высокой вязкости среды и стерических препятствий может реагировать не со второй нитрильной группой, а с молекулой воды по реакции, аналогичной (Д):



Наличие в полимерах метилольных групп объясняет значительное повышение гидрофильности полученных образцов, которые при погружении в воду увеличивались в объеме во много раз, и определяет термоактивные свойства таких полимеров.

Термомеханические кривые полученных полiamидов показывают, что небольшое количество присоединившегося формальдегида не способно образовать пространственные структуры (рис. 1). Увеличение количества вступившего в реакцию формальдегида приводит к возникновению в полимерах поперечных «спивок» метилендиамида характера. Такие полимеры имеют ярко выраженную область высокоэластичного состояния. Значения их прямых и обратных деформаций уменьшаются при температурах, порядок которых ( $180-200^\circ$ ) позволяет считать причиной этого

явления процессы переамидирования основных цепей и поперечных спицок, сопровождающиеся уплотнением структуры образца (рис. 1 и 2).

Полимеры, полученные в присутствии большого избытка формальдегида, при нагревании также изменяют свою структуру. Пройдя область высокоэластичного состояния при температурах порядка 120—140°, они

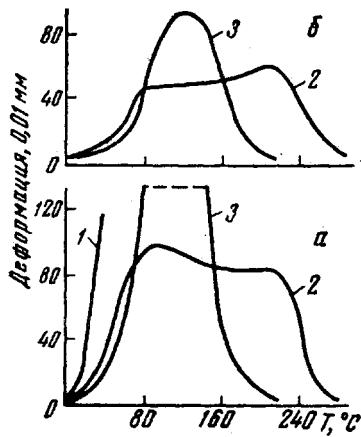


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые полиамида, обработанного формальдегидом:

1 — опыт 1; 2 — опыт 4; 3 — опыт 5 (см. таблицу). а — прямые деформации, б — обратные деформации

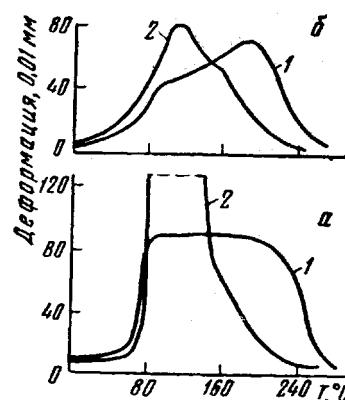


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые полимочевины, обработанной формальдегидом:

1 — опыт 8; 2 — опыт 9 (см. таблицу). а — прямые деформации, б — обратные деформации

переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Причиной этих процессов является, вероятнее всего, взаимодействие метилольных групп. Наличие последних было доказано определением содержания OH-групп по Верлею.

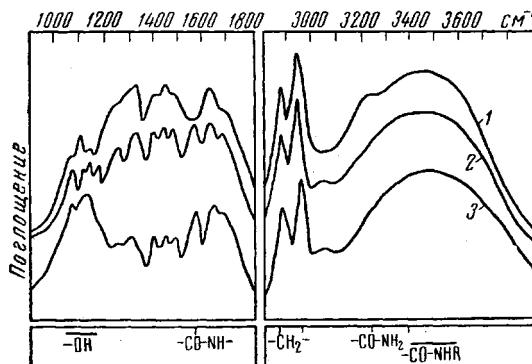


Рис. 3. ИК-спектры полимочевины, обработанных формальдегидом, взятым в соотношении: 1 — 0,075 : 4, 2 — 1 : 1, 3 — 10 : 1 (моли CH₂O : моли СН)

Интересно отметить, что зависимость свойств и полиамида, и полимочевины от количества прореагированного с ними формальдегида аналогична. В обоих случаях наблюдаются описанные изменения растворимости, степени набухания в воде и термомеханических свойств. Температура стеклования образцов сдвинута в случае полимочевин в области

более высоких температур; с другой стороны, температуры отвердения в обоих случаях одинаковы.

На ИК-спектрах всех образцов, полученных с различным количеством формальдегида, отсутствует поглощение нитрильной группы ( $2250 \text{ см}^{-1}$ ), переходящей в кислой среде в первичную амидную (рис. 3).

### Экспериментальная часть\*

Необходимое количество исходного полимера растворяли в муравьиной кислоте в полученный раствор при перемешивании добавляли триоксан. После растворения последнего колбу охлаждали снегом или льдом и при перемешивании добавляли серную кислоту. Раствор хранили при комнатной температуре в течение 10 час. За это время он переходил в тиксотропный студень. Продукт отмывали сначала ледяной водой, затем раствором аммиака и снова водой до нейтральной реакции на фенолфталеин. После промывки он представлял собой сильно набухшие в воде куски. В опытах 5 и 9 полученный полимер выделяли при добавлении полученного раствора при перемешивании в раствор аммиака. Полученный порошок тщательно промывали слабым аммиачным раствором. Образцы высушивали в вакууме при  $50^\circ$  до постоянного веса и анализировали.

### Выводы

1. Показано, что N-цианэтилированные полиамиды и полимочевины легко реагируют с формальдегидом в присутствии сильных кислот, образуя в зависимости от количества последнего растворимые или пространственные полимеры, содержащие метилендиамидные и метилольные группировки.

3. Изучены свойства полученных полимеров.

4. Введение в реакцию большого избытка формальдегида приводит к образованию растворимых полимеров, содержащих метилольные группы.

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

Поступила в редакцию  
27 IV 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. H e r p p, C. S p i e s s, Ber., 9, 1424, 1876.
2. E. H e r p p, Ber., 10, 1649, 1877.
3. E. M a g a t, B. F a r i s, J. R e i t h, L. S a l i s b u r y, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1028, 1951.
4. D. M o w r y, E. R i n g w a l d, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4439, 1950.
5. E. M a g a t, L. C h a n d e r, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1031, 1951.
6. D. M o w r y, Апгл. пат. 677516, 1952; Chem. Abstrs. 47, P 5725 a, 1953.
7. H. T a m a z a k i, K o b u n s h i K a g a k u, 14, 430 1957; Chem. Abstrs., 52, 5028, 1958.
8. H. F e v e r, S. P i e r, J. Amer. Chem. Soc., 76, 105, 1954.
9. Г. С. П е т р о в, К а р б а м и д н ы е смолы и прессовочные композиции. М., Изд. Моск. химико-технолог. ин-та, 1940, стр. 26.
10. К. Э л и с. Химия синтетических смол, М., 1938, Т. 1, вып. 2, стр. 849.

### THE REACTION OF CYANETHYLATED POLYAMIDES AND POLYUREAS WITH FORMALDEHYDE

O. Ya. Fedotova, M. I. Shtilman

#### Summary

Cyanethylated polyamides and polyureas readily react with formaldehyde in the presence of strong acids to form soluble or cross-linked polymers (depending on the formaldehyde concentration) with methylenediamine and methylol groupings.

\* В экспериментальной работе принимала участие З. С. Федотова.