

УДК 541.64+678.675

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСУКЦИНАМИДОВ РЕГУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

Т. В. Шереметева, В. А. Гусинская

В последние годы большое внимание уделяется работам по синтезу высокомолекулярных соединений, обладающих волокнообразующими свойствами. При этом решаются два коренных вопроса: 1) установление связи между строением исходных мономеров, их склонностью образовывать высокомолекулярные соединения и свойствами полученных полимеров; 2) создание макромолекул с чередующимися жесткими и эластичными звеньями.

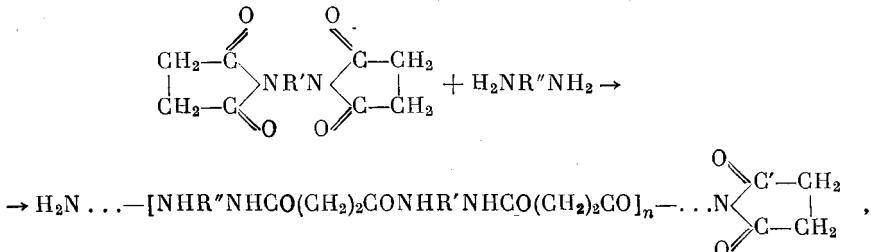
Данное исследование поставлено с целью разработки метода получения полисукцинамидов регулярного строения.

Известно, что янтарная кислота не применялась для получения полiamидов вследствие ее склонности к образованию пятичленных циклов [1—3], в результате чего при поликонденсации янтарной кислоты с диаминами при 160—200° на концах растущей полiamидной цепи образуются сукцинимидные циклы, которые приводят к быстрой остановке роста цепи и, следовательно, к образованию низкомолекулярных продуктов. Так, при поликонденсации янтарной кислоты с гексаметилендиамином был получен олигомер с числом звеньев 4—8 и молекулярным весом 1500—3000 [4].

Нами ранее было показано [5], что сукцинимидные циклы легко размыкаются на холода и при комнатной температуре водными растворами аминов с получением соответствующих диамидов.

Основываясь на этом, в качестве исходных продуктов для получения полiamидов была выбрана не янтарная кислота, а ее циклические бифункциональные производные — дисукцинимиды и изучалась их реакция с различными диаминами.

Показано, что при 0—20° реакция дисукцинимидов с диаминами идет за счет раскрытия циклов по схеме:



где R' = (CH₂)₆; CH₂C₆H₄CH₂; R'' = (CH₂)₂; (CH₂)₄; (CH₂)₆; CH₂C₆H₄CH₂.

Таким образом, проходит миграционная сополимеризация с миграцией водорода от аминного азота к имидному с образованием линейных полiamидов регулярного строения (с концевыми аминогруппой и имидным

Таблица 1

Полиамиды из гексаметилендисукцинимида и гексаметилендиамина

Темпера- тура реак- ции, °C	Среда	рН	Полиамид (фракция, нерастворимая в спирте)									Полиамид (фракция, раствори- мая в спирте)					
			т. пл., °C	выход, %	мол. вес	найдено, %			вычислено, %								
						C	H	N	C	H	N						
20	Диоксан	9—9,5	260—270	60	8 700	60,29	9,34	13,95	60,6	9,14	14,1	250	10	—			
5	Вода	9,0	300	15,1	11 200	60,15	9,06	14,33	60,6	9,14	14,1	270	50	6000			
0	Водный спирт	9,5	260—270	70	7 200	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
20	То же	9,5	260—280	70	16 000	60,27	9,39	14,03	60,6	9,14	14,1	160—180	7	4500			
20	»	9—9,5	255—265	91	20 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
78	96%-ный спирт	8,5—9	255—265	55	8 500	—	—	—	—	—	—	240—250	8	—			
20	Сухой диоксан	7,0	255—265	55	8 500	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
101	То же	7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
154	Сухой диметилформамид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

Выделен исходный димид
To же
» »

Таблица 2

Полиамиды из гексаметилендисукцинимида и различных диаминов

Исходные продукты		Темп- ература реак- ции, °C	Среда	рН	Полиамид (фракция, не растворимая в спирте)									Полиамид (фракция, растворимая в спирте)								
димид	диамин				т. пл., °C	выход, %	мол. вес	найдено, %			вычислено, %											
								C	H	N	C	H	N									
Гексаметилен- дисукцини- мид	Тетраметилен- диамин	—10	Водный спирт	9—9,5	~300	17,5	11 700	58,83	9,0	15,11	58,6	8,69	15,21	200—215	30	4600						
To же	To же	20	To же	9—9,5	255—260	26	13 300	58,78	8,55	15,07	58,6	8,69	15,21	180—190	47,6	4100						
» »	» »	20	» »	9—9,5	240—260	20	15 000	—	—	—	58,6	8,69	15,21	190—200	58,6	—						
» »	Этилендиамин	20	Водный спирт	9—9,5	250—265	13,0	10 000	56,3	8,14	16,07	56,47	8,23	16,47	200—220	24	2000						
» »	n-Ксилилен- диамин	—10	To же	9—9,5	262—282	27,0	7 000	63,59	7,71	13,35	63,4	7,68	13,46	180—200	30	2070						
» »	To же	20	» »	9—9,5	250—260	28,0	11 000	62,91	7,67	13,11	63,4	7,68	13,46	180—200	44,5	—						
n-Ксилиленди- сукцинимид	» »	20	Водный диоксан	9—9,5	280—290	42,3	6 000	67,22	5,54	11,66	67,03	5,58	11,73	210—220	18,0	—						

циклом), у которых R' и R'' чередуются в определенной последовательности и могут быть заданы.

При таком ведении процесса полiamидирования остановка роста цепи может произойти либо за счет гидролиза с образованием конечной карбоксильной группы, либо вследствие ухудшения диффузии при нарастании вязкости реакционной смеси.

Для подавления гидролиза реакция велась в водно-спиртовой среде. На ИК-спектрах всех полученных полiamидов полностью отсутствует частота 1770 cm^{-1} , соответствующая карбоксильной группе. Это является подтверждением того, что гидролиз не имел места.

Оптимальными условиями проведения миграционной сополимеризации являются температура 0—20° (хотя в некоторых случаях размыкание сукциниimidных циклов проходит и при —10°), водно-спиртовая среда, pH = 9—9,5. В нейтральной среде (в сухом диоксане и диметилформамиде) реакция не проходит даже при 150°. В этих опытах был выделен исходный димида.

Получен ряд не описанных ранее однородных и смешанных полiamидов регулярного строения с молекулярным весом до 15 000—20 000 и температурой плавления 260—300°. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

Рентгеноструктурным анализом показано, что все полученные полiamиды являются кристаллическими. Строение доказано элементарным анализом и ИК-спектроскопией. На всех спектрах присутствуют характеристические полосы 1690—1780 cm^{-1} , отвечающие пятичленным имидным циклам 3500—3300 cm^{-1} , соответствующие аминогруппе, и частоты 1550 cm^{-1} , характерные для амидных групп.

Экспериментальная часть

Гексаметилен- и тетраметилендисукциниимида получали по описанной методике [4] нагреванием янтарной кислоты с диаминами в течение 2 час. при 180—200°. После перекристаллизации из водного спирта получен гексаметилендисукциниимид с т. пл. 116—117° и тетраметилендисукциниимид с т. пл. 160°. n-Ксилилендисукциниимид получен впервые нагреванием янтарного ангидрида с n-ксилилендиамином в течение 3 час. при 160—180°. Выход димида составил 40% от теоретич., т. пл. 242—243° (из спирта).

Найдено, %: C 64,25; H 5,44; N 9,39.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Вычислено, %: C 64,0; H 5,33; N 9,33.

Миграционную сополимеризацию проводили при перемешивании эквимолекулярных количеств дисукциниimidов с диаминами: а) в кипящих растворителях (сухой диоксан, сухой диметилформамид, 96%-ный спирт); б) в воде и водном спирте при —10—+20°.

Очистку полiamидов от исходного димида проводили экстракцией спиртом в аппарате Сокслета. Кипячением в спирте выделяли фракцию, растворимую в этаноле. Для всех продуктов вискозиметрически был определен молекулярный вес в м-крезоле. Максимальный молекулярный вес составляет 16 000, т. пл. 260—300°. Для фракций, растворимых в этаноле, молекулярный вес не превышал 6000 и т. пл. 200—240°. Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, в безводном диоксане и диметилформамиде при температуре кипения реакция не идет. В 96%-ном кипящем спирте реакция проходит, но продукт получается с несколько меньшим выходом и более низким молекулярным весом, чем на холода. При проведении реакции в водно-спиртовой среде при 0 и 20° (табл. 1 и 2) образуется от 30 до 90% однородных и смешанных полiamидов.

Авторы выражают благодарность Е. И. Покровскому и Е. Ф. Федоровой за снятие ИК-спектров, а также аналитической лаборатории ИВС за выполнение анализов.

Выводы

1. Показано, что миграционной сополимеризацией дисукциниimidов с диаминами можно получить полисукцинамиды с молекулярным весом до 20 000.

2. Реакция миграционной сополимеризации протекает при низких температурах от -10 до 78° в водно-спиртовой среде при $\text{pH} = 9-9,5$.

3. Получен и охарактеризован не описанный ранее *n*-ксилилендисукцинимид.

4. Получены и охарактеризованы: полигексаметиленэтиленсукцинимид, полигексаметилентетраметиленсукцинимид, полигексаметиленсукцинимид, полигексаметилен-*n*-ксилиленсукцинимид, поли-*n*-ксилиленсукцинимид.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 47.
2. W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2543, 1929.
3. V. Martello, U. Giolitti, Cazz. Chim. Ital., 85, 1229, 1955.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 4, 1761, 1962.
5. Т. В. Шереметева, В. А. Гусинская, В. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1821.

PREPARATION OF REGULAR SUCCINIMIDES

T. V. Sheremeteva, V. A. Gusinskaya

Summary

It was studied migrational copolymerization of succindiimides with different diamines. The reaction at $-10 \div 20^\circ\text{C}$ in aqueous-alkali medium $9 \text{ pH} = 9-9,5$ could result in homogenous and mixed regular polysuccinamides of the designed structure with molecular weight up to 15 000—20 000. It were synthesized for the first time and characterized 5 polysuccinamides based on hexamethylenedisuccinimide and different diamines.