

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 5

УДК 541.64+678.675

ВВЕДЕНИЕ КОНЦЕВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОГРУПП В ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИД *

М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич

Возможность химической модификации полиамидов весьма ограничена вследствие невысокой реакционной способности амидных групп. Специальное введение более реакционноспособных групп расширяет применимость этого метода для получения полимеров с новыми свойствами, как это было показано при введении алифатических аминогрупп [1—3], свободных карбоксильных [4] и сульфамидных групп [5].

В настоящей работе исследована возможность введения в макромолекулы поли- ϵ -капроламида (ПКА) одной из наиболее реакционноспособных групп — ароматической аминогруппы. В качестве соединений, вводящих ароматическую аминогруппу в ПКА, были использованы *n*-аминобензойная кислота (АБК), аминотерефталевая кислота (АТК), *n*-фенилендиамин (*n*-ФДА), *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА), бензидин (БД), 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан (ДАДМ). Названные соединения добавляли к ϵ -капролактаму, и смесь нагревали в условиях гидролитической полимеризации ϵ -капролактама.

На рис. 1 представлена зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов полученных полимеров в трикрезоле от содержания названных веществ в исходной смеси с ϵ -капролактамом. Для сравнения были получены полимеры в присутствии заведомо известных регуляторов молекулярного веса — уксусной кислоты (УК) и *n*-киシリлендиамина (КДА). При рассмотрении рис. 1 видно, что все исследованные вещества являются типичными регуляторами молекулярного веса ПКА. Эффект снижения молекулярного веса ПКА зависит от реакционной способности группы, участвующих в процессе остановки роста цепи. В ряду диаминов КДА, *n*-ФДА, *m*-ФДА, БД, ДАДМ влияние регулятора на молекулярный вес полимера убывает так же, как убывает их реакционная способность в реакции образования амидной связи, которая находится в прямой зависимости от основности аминогруппы [6]. В случае аминокарбоновых кислот в реакции амидообразования, приводящей к обрыву цепи, в первую очередь принимает участие карбоксильная группа вследствие ее большей реакционной способности в реакции амидообразования, чем у ароматической аминогруппы. В этой связи при добавках АТК молекулярный вес снижается сильнее, чем в случае добавки ароматических аминов. Аномальное поведение АБК, которая влияет на молекулярный вес так же, как наименее сильные амины, может быть объяснено реакцией декарбоксилирования при высокой температуре и превращением ее в анилин [7].

В результате регулирования молекулярного веса названными выше соединениями с ароматическими аминогруппами образуются полимеры ϵ -капролактама, содержащие эти группы в свободном состоянии, что под-

* 1-е сообщение из серии «Синтез и химическая модификация полиамидов с реакционноспособными группами».

тврждается образованием окраски полимера после диазотирования и сочетания с азосоставляющими.

В случае диаминов регулирование молекулярного веса протекает за счет реакции аминогруппы с концевой карбоксильной группой растущей цепи:

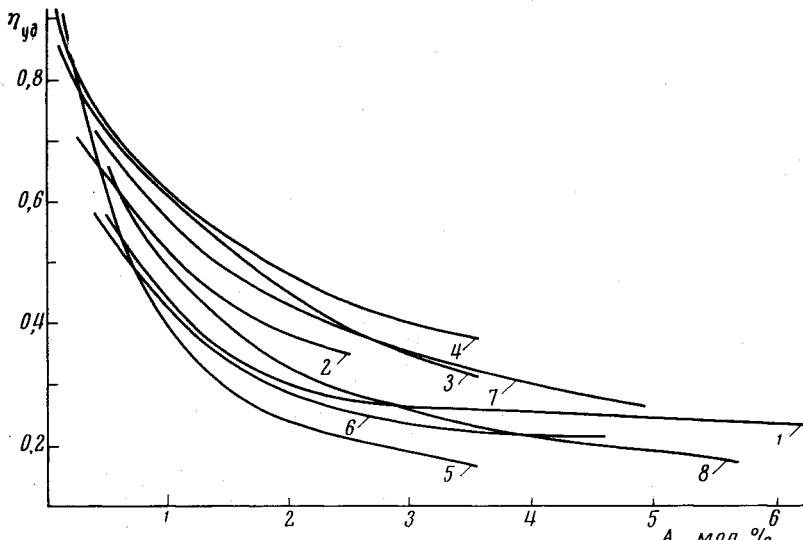
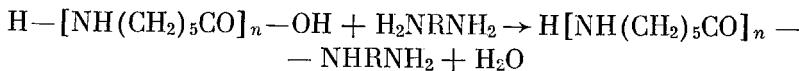
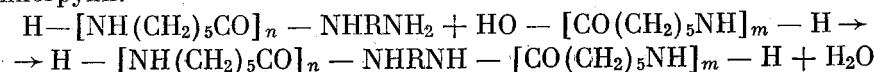


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле от содержания регулятора (*A*) в исходной смеси с ε-каапролактом:

1 — н-ФДА, 2 — м-ФДА, 3 — БД, 4 — ДАДМ, 5 — КДА, 6 — АТК, 7 — АБК, 8 — УК

Если осуществляется дальнейшая реакция, молекула диамина вступает в середину цепи, и полученный полимер не содержит ароматических аминогрупп:



Для таких полимеров молекулярный вес может быть рассчитан по формуле:

$$M = \frac{1}{[\text{NH}_2]}, \quad (1)$$

где $[\text{NH}_2]$ — концентрация концевых алифатических аминогрупп.

На рис. 2 представлена зависимость молекулярных весов полимеров, рассчитанных по концевым группам (по формуле (1)) и по удельным вязкостям (по формуле, выведенной из уравнения Шредингера) для полиамидов в крезоле [8], от содержания диамина в исходной смеси с ε-каапролактом.

$$P = 237 \cdot \eta_{уд}, \quad (2)$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость 0,5%-ного раствора ПКА в крезоле. Для сравнения с ароматическими диаминами БД и ДАДМ приведены данные для КДА. Кроме того, приведена теоретическая кривая зависимости молекулярного веса ПКА от количества регулятора в исходной смеси, рассчитанная по формуле [9]

$$M = 11300 / q, \quad (3)$$

где q — молярное содержание регулятора (%).

Из рис. 2 видно, что при добавках КДА соотношение молекулярных весов, найденных по концевым группам (M_n) * и по удельным вязкостям (M_η), $M_n : M_\eta < 1$, в то время как для полиамидов обычно $M_n : M_\eta > 1$ [10, 11]. Различие в данном случае объясняется тем, что концевые карбоксильные группы в ПКА защищены от декарбоксилирования за счет образования амидной связи, в результате чего восстанавливается обычное для полимеров соотношение $M_n : M_\eta < 1$ [12].

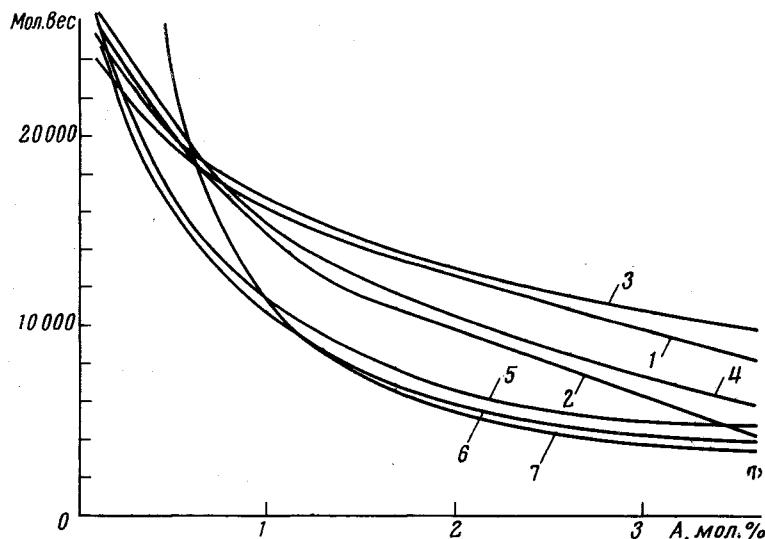


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полимера от содержания диамина (A) в исходной смеси

Рассчитано до $\eta_{\text{нд}}$ для БД (1), ДАДМ (3), КДА (5); рассчитано по концевым группам для БД (2), ДАДМ (4), КДА (6); рассчитано по формуле (3), (7)

При малых добавках КДА молекулярный вес полимера ниже теоретически возможного, рассчитанного по формуле (3), так как в этом случае решающее влияние на рост цепи приобретают причины кинетического характера. При увеличении добавки КДА молекулярный вес полимера приближается к теоретически возможному.

Для полимеров, полученных в присутствии ароматических диаминов, M_n , рассчитанные по формуле (1), ниже M_η в гораздо большей степени, чем в присутствии КДА, причем это различие в молекулярных весах увеличивается с возрастанием содержания диамина в исходной смеси. Это обстоятельство указывает на то, что некоторая часть диамина участвует в образовании внутренних участков цепей, которые в этом случае будут содержать алифатические аминогруппы на обоих концах, что приводит к понижению значений молекулярных весов, рассчитанных по формуле (1). Чем больше диамина в исходной смеси, тем в большей степени будет протекать эта реакция и тем большей будет разница в величинах M_n и M_η . По расчету, при содержании ароматического диамина в исходной смеси 1,5—3,5 мол. %, 20—30 % его от общего количества, присоединившегося к полимеру, участвует в образовании внутренних участков макромолекул.

В случае малых добавок ароматических диаминов достигаемый молекулярный вес ниже теоретически возможного по той же причине, что и в случае добавки КДА. При увеличении количества регулятора достигаемый

* Применили формулу $M = 2 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$, где $[\text{COOH}]$ — суммарная концентрация концевых алифатических и ароматических карбоксильных групп, а $[\text{NH}_2]$ — концентрация концевых алифатических аминогрупп.

молекулярный вес увеличивается по сравнению с теоретически возможным. Такое отличие от случая с КДА объясняется более низкой реакционной способностью ароматических диаминов в реакции ацилирования, благодаря чему к полимеру присоединяется не весь взятый диамин, а только часть его, которая по расчету составляет 75—50% при содержании диамина в исходной смеси, равном 1,0—3,5 мол. %. Остальная часть диамина отгоняется в процессе последующего нагревания форполимера в токе азота.

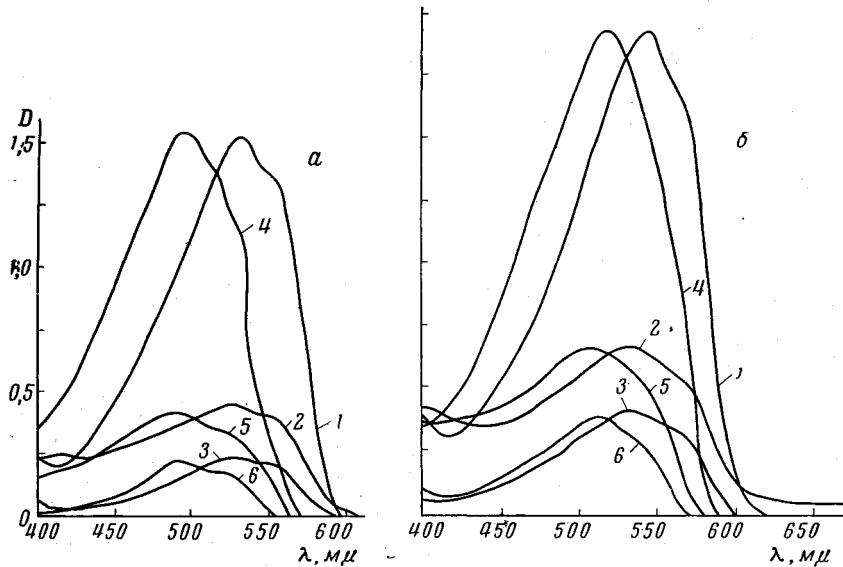


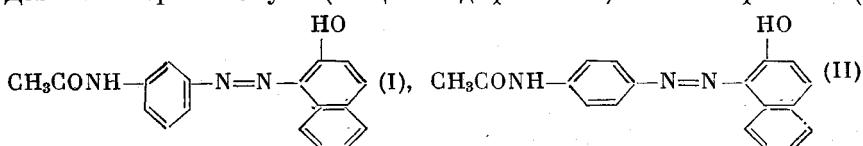
Рис. 3. Спектры поглощения растворов модельного красителя: *a* — для *m*-ФДА и полимера с 0,5 мол.-% *m*-ФДА в 98%-ной H_2SO_4 .

Вещество, концентрация, кювета, время после приготовления раствора: 1 — краситель, $12,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5,06 мм, 1 час; 2 — полимер, 1 г/л, 10,06 мм, 1 час; 3 — краситель, $1,97 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 10,06 мм, 1 час; 4, 5, 6 — соответственно 1, 2, 3, через 48 час.

б — для *n*-ФДА и полимера с 0,5 мол.% *n*-ФДА в 98%-ной H₂SO₄.

Вещество, концентрация, кювета, время после приготовления раствора: 1 — краситель, $13,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5,06 мм, 1 час; 2 — полимер, 1 г/л, 10,06 мм, 1 час; 3 — краситель, $4,31 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 10,06 мм, 1 час; 4, 5, 6 — соответственно 1, 2, 3 через 48 час.

Эти закономерности подтверждаются фотоколориметрическим изучением полимеров, полученных в присутствии *m*-ФДА и *n*-ФДА по методу, суть которого заключается в следующем. Для количественного определения ароматических аминогрупп образцы полимеров в виде волокна или порошка диазотировали и сочетали с β -нафтолом в щелочном растворе. В результате обработки получали окрашенный полимер, в котором остатки молекул азокрасителя химически связаны с макромолекулами. Наличие химической связи было подтверждено тем, что после переосаждения полимера из раствора в феноле интенсивность его окраски не изменяется, и фильтрат получается неокрашенным. Условия диазотирования и сочетания подбирали таким образом, чтобы интенсивность окраски полимера была наибольшей. В качестве модельных красителей были выбраны: в случае *m*-ФДА — 1-(2-ацетамидофенилазо)-2-оксинафталин (I), в случае *n*-ФДА — изомерный ему 1-(3-ацетамидофенилазо)-2-оксинафталин (II):



Спектры поглощения модельных красителей и соответствующих окрашенных полимеров имеют одинаковый характер и максимум поглощения в общей области длин волн (рис. 3, а и б), что позволяет определять содержание химически связанных красителей по калибровочной кривой для соответствующего модельного красителя. Калибровочные кривые для изомерных красителей сливаются в одну (рис. 4).

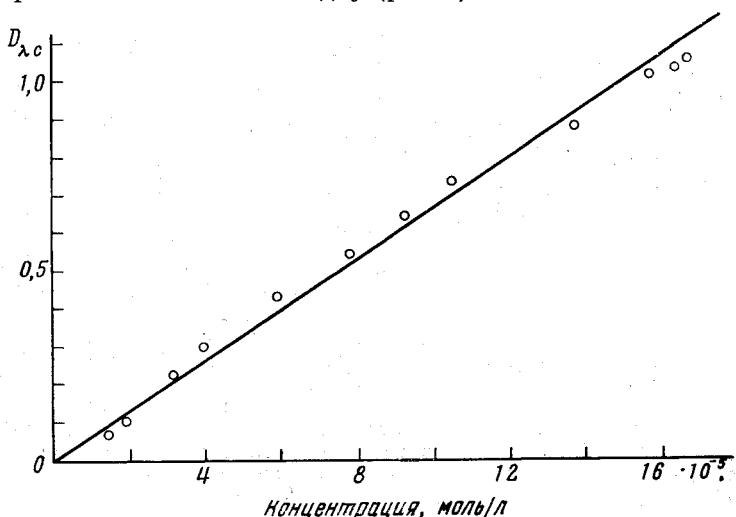


Рис. 4. Калибровочная кривая для модельных красителей

Результаты исследований ПКА, полученного в присутствии *m*-ФДА, представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что при использовании *m*-ФДА характер соотношения достигаемого молекулярного веса и теоретически возможного для разных количеств регулятора такой же, как и в случае других ароматических диаминов. Из сравнения данных, помещенных в графах

Свойства ПКА, полученного в присутствии *m*-ФДА

Содержание <i>m</i> -ФДА в исход- ной смеси, мол. %	$\eta_{sp}^{0,5}$ 0,5%-ного раствора в три- кетозе	M_η по формуле (2)	$M_{\text{теор}}$ по фор- муле (3)	$[\text{COOH}] \cdot 10^{-6}$ 2-этокс/2 из M_η	$[\text{COOH}]^* \cdot 10^{-6}$ 2-этокс/2 из $M_{\text{теор}}$	$D_{\text{сп}}$ растворов в 98%-ной H_2SO_4 , концентрация 2 г/д. кювета 5 м.м.	$[\text{NH}_2]_{\text{сп}} \cdot 10^{-6}$ 2-этокс/2 из коло- риметрических измерений
0,25	0,71	19000	45300	53	22	0,14	21
0,50	0,64	17100	22600	59	44	0,30	45
0,75	0,57	15200	15100	65	66	0,41	61
1,00	0,51	13600	11300	73	88	0,51	76
1,50	0,40	10700	7500	93	133	0,66	98
2,00	0,33	8800	5700	113	177	0,80	119

* $[\text{COO}]$ — концентрация концевых карбоксильных групп в ПКА, полученном без добавок диамина. Находится из соотношения $M = 2/([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$, где $[\text{NH}_2]$ и $[\text{COOH}]$ равны. При добавках диамина все карбоксильные группы могут быть замещены на ароматические аминогруппы.

5, 6, 8, видно, что при малых добавках *m*-ФДА он полностью присоединяется к полимеру; в последнем не все карбоксильные группы замещены, так как достигаемый молекулярный вес (M_η) ниже теоретически возможного ($M_{\text{теор}}$) для данного количества регулятора. При больших добавках *m*-ФДА в получаемом полимере все карбоксильные группы замещены:

этих групп недостаточно для присоединения всего взятого количества регулятора, так как $M_n > M_{\text{теор}}$, и часть диамина улетает в процессе реакции.

Использованная методика определения ароматических аминогрупп в полимере является надежной, так как при малых количествах регулятора определяемая концентрация ароматических аминогрупп соответствует максимально возможной (графы 6 и 8).

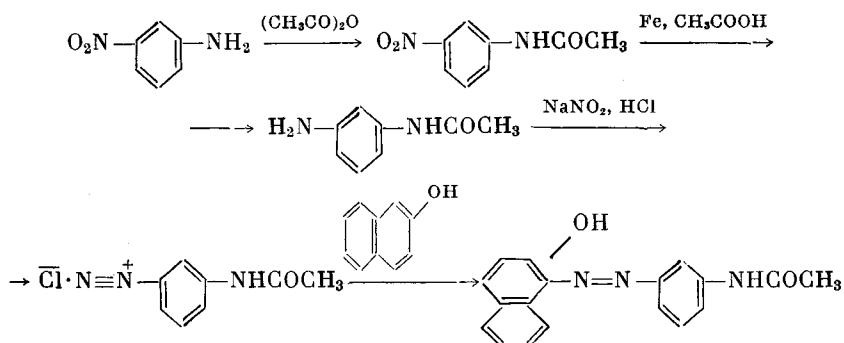
ПКА, полученный в присутствии 0,25—0,75 мол. % добавок соединений, вводящих в ароматические аминогруппы, по своим свойствам практически не отличается от немодифицированного полимера. Сформованное из него волокно представляет собой удобный объект для осуществления различных химических модификаций в результате использования высокой реакционной способности концевых диазониевых групп.

Методическая часть

Полимеризацию ε-капролактама проводили сначала в запаянной ампуле в атмосфере очищенного азота при 260° в течение 4 час. в присутствии определенного количества регулятора молекулярного веса и 2 вес. % воды как активатора, затем в токе азота при 260° в течение 4 час. Полимеры экстрагировали водой в течение 10 час., затем высушивали в шкафу при 110° в течение 20 час. и в вакуум-экскаторе над фосфорным ангидридом в течение суток.

Для получения цветных полимеров их переосаждали по известной методике [13], затем диазотировали в охлажденном до 5° 0,1 н. растворе NaNO₂, содержащем двойное количество H₂SO₄, в течение 20 мин. для полимеров, полученных в присутствии ФДА. Порошок полимера промывали дистиллированной водой и диспергировали в 10%-ном растворе β-нафтола и 5%-ном водном растворе KOH в течение 60 мин. Полимер тщательно промывали водой, сухим метанолом и высушивали в вакууме.

Модельные красители для полимеров, полученных в присутствии *m*-ФДА и *n*-ФДА, синтезировали из соответствующих нитроанилинов по следующей схеме:



Ацетилирование, восстановление и диазотирование проводили по известным методикам [14]. Красители очищали перекристаллизацией из водного ацетона и высушивали в вакуум-экскаторе над фосфорным ангидридом. 1-(2-ацетамидофенилазо)-2-оксинафталин: т. пл. 217,0—218,0°.

Найдено, %: N 14,10; 14,04. C₁₈H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: N 13,78.

1-(3-Ацетамидофенилазо)-2-оксинафталин: т. пл. 243,0—244,0°.

Найдено, %: N 14,06; 14,08. C₁₈H₂₅N₃O₂. Вычислено, %: N 13,78.

Спектры поглощения модельных красителей и цветных полимеров получены на спектрофотометре СФ-10. Фотоколориметрирование растворов красителей в 98%-ной H₂SO₄ проводили на приборе ФЭК-М.

Концентрацию концевых алифатических и ароматических карбоксильных групп и концентрацию алифатических аминогрупп в полимерах находили титрованием по известной методике [15].

Для нахождения концентрации концевых ароматических аминогрупп растворы окрашенных полимеров в 98%-ной H₂SO₄ концентрацией 2 г/л колориметрировали на приборе ФЭК-М в синей части спектра через 48 час. после растворения вещества. За это время заканчивается сдвиг максимума поглощения в область более коротких волн. Этот сдвиг одинаков как для красителя, так и для полимера, и величина максимального поглощения не меняется (рис. 3, а и б).

При помощи соответствующей калибровочной кривой находили концентрацию красителя, разделив которую на концентрацию полимера в растворе, получали концентрацию красителя в полимере ($\text{г-экв}/\text{г}$), равную концентрации ароматических аминогрупп.

Выводы

1. Изучен процесс гидролитической полимеризации ϵ -капролактама в присутствии веществ, содержащих ароматическую аминогруппу, а также другие амино- или карбоксильные группы.

2. Показано, что такие вещества являются регуляторами молекулярного веса поликапроамида и при помощи их в полимер можно вводить некоторое количество ароматических аминогрупп при сохранении волокнообразующих свойств.

3. Разработан метод количественного определения малых концентраций ароматических аминогрупп в поликапроамиде.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
22 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Szewczuk, Ann. Chemie, 6, 53, 1951.
2. S. Allen, J. Drawitt, англ. пат. 610311, 1948; Chem. Abstrs, 43, 4052, 1949.
3. М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Высокомолек. соед., 6, 1795, 1964.
4. М. Н. Богданов, С. Н. Харьков, И. А. Спирин, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 7, 813, 1965.
5. М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Т. В. Кравченко, Высокомолек. соед., 7, 873, 1965.
6. Б. А. Порай-Кошиц, Сб. Вопросы анилиновкрасочной химии, Изд. АН СССР, 1950, стр. 43.
7. Beilstein, Organ. Chem., 14, 419, 1931.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 320.
9. Там же, стр. 167.
10. H. Staudinger, H. Jörgen, J. Prakt. Chem., 160, 185, 1942.
11. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1952, 531.
12. Методы исследования полимеров (под ред. П. Аллена), Изд. иностр. лит., 1961, стр. 14.
13. В. А. Мягков, А. В. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 29, 1703, 1956.
14. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Изд. иностр. лит., 1957, стр. 258.
15. J. E. Waltz, G. B. Taylor, Analyt. Chem., 19, 448, 1947.

INTRODUCTION OF THERMINAL AROMATIC AMINO GROUPS INTO POLY- ϵ -CAPROAMIDE

M. N. Bogdanov, A. U. Leshchiner, L. A. Plyashkevitch

Summary

By hydrolytic ϵ -caprolactame polymerization in presence of aromatic diamines or aminocarboxylic acids it was prepared poly- ϵ -caproamide with terminal aromatic amino groups. It were studied some features of the polymerization in presence of the mentioned compounds.