

УДК 541.64+678.675

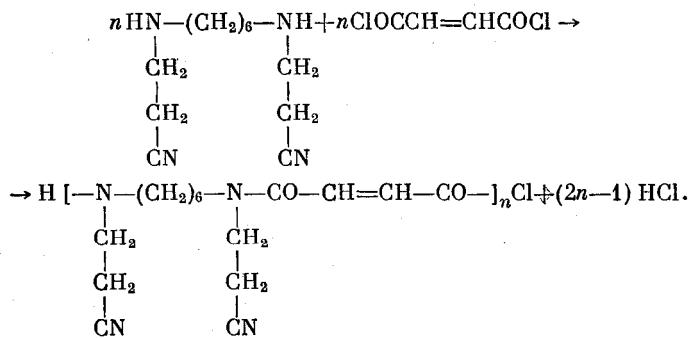
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИАМИДОВ *

О. Я. Федотова, М. И. Штильман, М. С. Устинова

Получение полиамидов, содержащих функциональные группы, представляет большой теоретический и практический интерес. Эти полимеры как самостоятельно, так и в смеси с другими соединениями могут быть использованы для приготовления клеев, заливочных масс, связующих, покрытий, поверхностноактивных веществ, ионообменников и т. д.

Данная работа является продолжением исследования в области цианэтилированных полиамидов и их производных и посвящена изучению условий синтеза и свойств полиамида фумаровой кислоты и дицианэтилированного гексаметилендиамина. Интерес к подобным полимерам объясняется обнаруженными ранее высокими диэлектрическими и механическими свойствами полифумарамидов и цианэтилированных полиамидов [1, 2]. Наличие в таких полиамидах одновременно двойной связи в основной цепи и нитрильной группы в боковой цепи, несомненно, позволит расширить области применения непредельных и цианэтилированных полиамидов.

Наличие в исходных соединениях химически активных групп, способных вступать в побочные реакции, заставило искать условий, в которых бы эти группы оставались неизменными. В ряде предыдущих работ было показано, что поликонденсация цианэтилированных диаминов и дикарбоновых кислот в расплаве приводит к омылению боковых нитрильных групп до амидных, а при температурах реакции выше 220° — к образованию «спицых» полимеров в результате взаимодействия нитрильных и карбоксильных групп. С другой стороны, проведение реакции между дицианэтилированным диамином и дихлорангидридом дикарбоновой кислоты на поверхности раздела фаз позволяет получить N-цианэтилированный полиамид в чистом виде [3]. В данной работе мы также остановились на неравновесной поликонденсации N,N'-ди-(β-цианэтил)гексаметилендиамина и фумарилдихлорида на границе двух несмешивающихся жидкостей. Мягкие условия, в которых проводится этот процесс, дали возможность получить в продукте реакции и двойную связь, и нитрильную группу:



* 7-е сообщение из серии «Синтез и исследование полиамидполинитрилов».

Мы изучили некоторые условия получения ненасыщенного цианэтилированного полиамида — влияние природы органической фазы, концентрации исходных веществ, добавок кислоты и щелочи. Было показано, что выход полимера, выпадающего в ходе реакции, мало зависит от концентрации ингредиентов, что можно объяснить приблизительно равной растворимостью полиамида разных степеней конденсации. Однако удельная вязкость полимера существенно изменяется с повышением концентрации. Так, повышение концентрации до 0,2 моль/л повышает удельную вязкость, что, очевидно, определяется постепенным заполнением поверхности раздела реагирующими молекулами. С дальнейшим повышением кон-

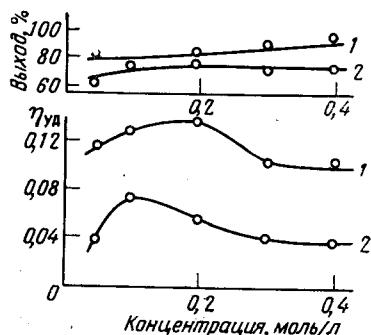


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода и удельной вязкости полигексаметиленфумар- N,N' -ди-(β -цианэтил)амида от концентрации исходных реагентов

Органическая фаза: 1 — бензол, 2 — хлористый метилен

Рис. 2. Влияние добавок кислоты и щелочи на выход и удельную вязкость полигексаметиленфумар- N,N' -ди-(β -цианэтил)амида

Органическая фаза — см. рис. 1. А — количество кислоты или щелочи, экв.

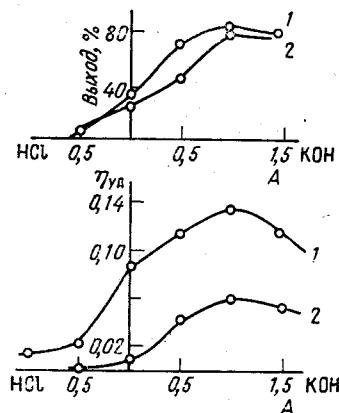


Рис. 2

центрации наблюдается интенсивное гелеобразование, которое уменьшает вероятность взаимодействия реагирующих групп; при этом вязкость полиамида падает (рис. 1).

Исследование влияния добавок кислоты и щелочи показало, что оптимальный выход продукта наблюдается в присутствии количества щелочи, близкого к эквивалентному относительно выделяющегося хлористого водорода (рис. 2). Большие количества щелочи несколько понижают выход и удельную вязкость продукта, вероятно, вследствие интенсификации конкурирующего процесса — омыления дихлорангидрида с образованием карбоксильных групп, нереакционноспособных в данных условиях. Удельная вязкость и выход полиамида падают при проведении реакции в присутствии кислоты (выделяющейся или добавленной), что можно объяснить образованием малореакционноспособной галоидводородной соли диамина. Эти результаты согласуются с полученными ранее данными о сдвиге оптимальной области значений pH среды из кислой в нейтральную с увеличением основности амина [4].

Лучшие результаты были получены при применении бензола в качестве органической фазы. Это соответствует данным, полученным для реакций этих исходных веществ с другими диаминами и дихлорангидридами и, очевидно, определяются оптимальными значениями полярности и растворяющей способности этого растворителя.

Так же как и в случае полученных ранее N-алкилированных полиамидов, применение фумарилдихлорида, по сравнению с другими дихлоран-

гидридами, дало возможность получить полиамид более высокого молекулярного веса, что, вероятно, определяется большей реакционной способностью этого дихлорангидрида в реакции с диаминами.

Было установлено, что процесс выделения полимера из реакционной смеси, заключающийся в отгонке растворителя с водяным паром, может привести к омылению боковых нитрильных групп полиамида до амидных в случае, если реакционная среда перед пропусканием пара не была нейтральной. Степень превращения нитрильных групп меняется с изменением значения pH среды и времени обработки реакционной смеси паром.

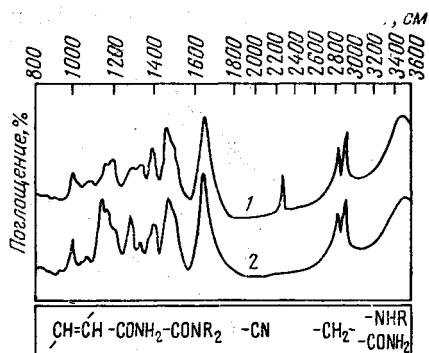


Рис. 3

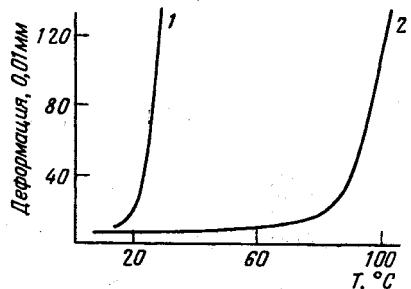


Рис. 4

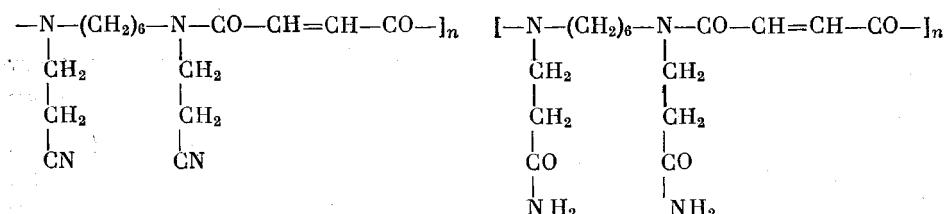
Рис. 3. ИК-спектры N-замещенных полигексаметиленфумаримидов

Заместители: 1 = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 2 = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$

Рис. 4. Термомеханические кривые N-замещенных полигексаметиленбумаримидов.

Заместители — см. рис. 3

Тем не менее наряду с полностью цианэтилированным полиамиидом был получен полимер, содержащий в боковой цепи амилоэтильную группу:



Сравнительный анализ этих полимеров затруднен. Обычно применяемый для определения нитрильных и амидных групп метод функционального анализа, заключающийся в омылении последних до аммиака, очевидно, в данном случае неприменим. Затруднено также применение спектрального анализа в инфракрасной области ввиду отсутствия соответствующих модельных соединений и малой точности метода. Кроме того, частоты валентных колебаний первичной амидной группы в области 3000—3400 см^{-1} завуалированы поглощением приходящихся на эту область колебаний концевой вторичной аминной группы. Исследование ИК-спектров позволило лишь определить присутствие цианитрильной группы в цианэтилированном полимере (2250 см^{-1}) и отсутствие ее в амидэтилированном образце (рис. 3). Наиболее удобным методом анализа полученных полимеров является элементарный анализ. Значительное различие в содержании углерода и азота позволило обнаружить происходящее омыление (таблица).

Изучение этих полимеров показало существенное различие в их свойствах. Так, N-цианэтилированный полиамид является типичным представителем N-замещенных полимеров этого класса. Он плавится при низкой температуре (при комнатной температуре полимер вязкий). Он хорошо растворим в кислотах, в диметилформамиде, в горячем ацетоне, нерастворим в воде, метаноле, бензоле, хлорированных и алифатических углеводородах. В данном случае мы наблюдаем некоторое ухудшение растворимости цианэтилированных полиамидов по сравнению с N-алкилированными, что определяется участием сильнополярной нитрильной группы в межмолекулярном взаимодействии [4].

Свойства полиамидов общего формулы $[-N-(CH_2)_6-N-CO-CH=CH-CO-]_n$

R	η_{ud} 0,5%-ного раствора в HCOOH	Т. пл., °C	Т. размягч., °C	Элементарный состав, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
—CH ₂ CH ₂ CN	0,135	—	—	62,84 62,82 56,95	7,84 7,77 7,38	18,37 18,29 16,45	63,60 56,80	7,28 7,69	18,54 16,56
—CH ₂ CH ₂ CONH ₂	0,142	105—110	80	56,90	7,51	16,39			

Замена боковой нитрильной группы на первичную амидную резко изменяет свойства полимера. В первую очередь это сказывается на растворимости полиамида. Он перестает растворяться в диметилформамиде и ацетоне, но приобретает склонность к набуханию в воде и спиртах. Значительно повышаются температуры плавления и размягчения (рис. 4). Изменяется также внешний вид полимера: амидэтилированный полигексаметиленфумарамид — бесцветный порошок. Ухудшение растворимости и повышение теплостойкости полиамида объясняются возможностью образования межмолекулярных водородных связей между атомами водорода и кислорода первичных амидных групп, принадлежащих различным полимерным цепям.

Рентгеноструктурный анализ амидэтилированного полиамида показал, что он обладает слабо выраженной кристаллической структурой. На спектре различим ряд пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям 5,718; 5,279; 4,380; 4,011; 3,595; 3,322; 3,134; 2,862 Å, с отношением интенсивностей 100,0 : 97,9 : 85,5 : 94,9 : 81,4 : 63,7 : 70,1 : 86,3.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дихлорангидрид фумаровой кислоты был синтезирован в две стадии. На первой стадии обработкой фталевой кислоты пятихлористым фосфором был получен дихлорангидрид фталевой кислоты. Затем обменной реакцией последнего с фумаровой кислотой был получен фумарилдихлорид с т. кип. 52°/12 мм (кислотное число: найдено 1206 мг/г, вычислено 1211 мг/г). N,N'-Ди-(β-цианэтил)-гексаметилендиамин был синтезирован по методу, описанному ранее [5] (аминное число: найдено 327 мг/г, вычислено 329 мг/г).

Получение полимеров. Необходимые количества дихлорангидрида фумаровой кислоты и диамина и щелочи или кислоты растворяют соответственно в органическом растворителе и воде. Объем фаз — 20 мл. Скорость перемешивания — 4000 об/мин; постоянство скорости перемешивания обеспечивалось при помощи стабилизатора напряжения и контролировалось тахометром. Продолжительность реакции составляла 30 мин. По окончании реакции реакционную смесь нейтрализуют, растворитель отгоняют с паром и полимер промывают метанолом, а затем горячей водой до нейтральной реакции. Для получения полностью амидэтилированного образца, перед отгонкой с паром pH должно быть не выше 4, время обработки паром при этом — не менее 60 мин. Отделенный полимер высушивают до постоянного веса и анализируют.

Исследование полимеров. Спектры поглощения в инфракрасной области были сняты на спектрофотометре UR-10 с. твердых растворов в КВг, дифрактограмма — на рентгеновском аппарате для структурного анализа с ионной регистрацией УРС-50-И, термомеханические кривые — на консистометре Хеплера. Температура плавления была определена в запаянном капилляре, удельные вязкости 0,5%-ных растворов в 85%-ной HCOOH — в вискозиметре Пинкевича при $20 \pm 0,01^\circ$.

Выводы

1. Синтезированы N-замещенные полигексаметиленфумарамиды, содержащие в качестве заместителей цианэтильную и амидоэтильную группы.

2. Изучены условия получения и свойства этих полиамидов.

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

Поступила в редакцию
8 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Коzyрева, Диссертация, 1964.
2. М. И. Штильман, Диссертация, 1964.
3. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 1921, 1964.
4. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
5. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 34, 189, 1964.

PREPARATION OF POLYFUNKTIONAL POLYAMIDES

O. Ya. Fedotova, M. I. Shtil'man, M. S. Ustinova

Summary

By interaction of dicyanoethylated hexamethylenediamine and fumaryldichloride on the interphase boundary line it could be prepared N-cyanoethylated polyhexamethylenefumaroamide, which was transferred into polyamide with amidoethyl substituents at treatment with water vapour in acidis medium. It were studied some features of the polyamide preparation and properties.