

УДК 541.64+678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОМОЧЕВИН

О. Я. Федотова, М. И. Штильман

Обработка полиамидов диизоцианатами широко используется для изменения свойств этих полимеров. Особое значение указанная реакция приобретает для ароматических полиамидов, молекулярный вес которых обычно невысок. Ранее было показано [1], что обработка N-замещенных полиамидов диизоцианатами в инертном растворителе позволяет получить линейные полимеры более высокого молекулярного веса. Алкилированные при азоте полиамиды могут рассматриваться как высокомолекулярные аминокислоты. Полиамид, реагируя концевыми вторичной аминной и карбоксильной группами с диизоцианатом, превращается в полимер, содержащий в цепи наряду с группировками $-\text{NH}-\text{CO}-$ и $\text{NR}-\text{CO}-$ замещенную мочевинную группу $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}-$, что позволило классифицировать эти полимеры как полиамидомочевины. Так были получены полиамидомочевины из полиамидов себациновой кислоты и N,N'-диалкилпроизводных 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и гексаметилендиизоцианата.

В данной работе в качестве исходных N-алкилированных полиамидов были выбраны N-этил-, N-пропил- и N-бутилзамещенные поли-3,3'-диметилдифенилметан - 4,4' - адипинамида. Синтез этих полиамидов был описан ранее [2]. Перед реакцией их подвергали очистке переосаждением. Кривые турбидиметрического титрования исходного и очищенного полиамида приведены на рис. 1.

Алкилированные арилалифатические адипинамиды представляли собой низкоплавкие, хорошо растворимые в обычных растворителях низкомолекулярные полимеры. Они переходили в вязко-текущее состояние, минуя область высокоэластичности (рис. 2, а). Основные свойства исходных полиадипинамидов приведены в табл. 1.

При получении полиамидомочевин из полиамидов себациновой кислоты проводили обработку этих полимеров диизоцианатом в растворе в инертном растворителе при нагревании. В этих условиях полиамидомочевины линейного строения получались с относительно невысокими выходами. С целью получения полиамидомочевин с большим выходом мы проводили обработку полиадипинамидов гексаметилендиизоцианатом в расплаве. При этом наблюдалась желатинизация расплава, сопровождающаяся выделением углекислого газа в результате взаимодействия изоцианатных и карбоксильных групп. Для отделения полиамидомочевин от исходных веществ и низкомолекулярных продуктов реакционную смесь после измельчения подвергали обработке метиловым спиртом или ацетоном. Полученные по-

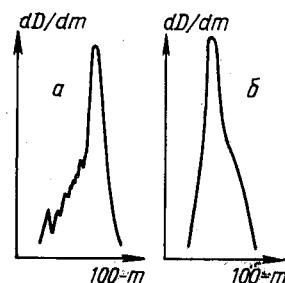


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-диэтил)амида: а — до и б — после переосаждения

Таблица 1

Свойства полиамидов адипиновой кислоты и N,N'-диалкилпроизводных диаминодитолилметана

Полиамид	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в ацетоне	Т. пл., °C	Т. каплепадения, °C	Элементарный состав, %							
				вычислено на осново-моль			найдено				
				N	C	H	N	C	H		
Поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-диэтил) амид	0,0367	98—100	101—116	7,15	76,5	8,17	7,45 7,41	74,25	8,68		
Поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-дипропил) амид	0,0305	82—84	98—111	6,67	77,1	8,58	6,73 6,60	76,20	8,94		
Поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-дибутил) амид	0,0293	67—70	80—85	6,25	77,7	8,92	6,35 6,29	76,35	9,06		

Таблица 2

Свойства полиамидомочевин

Полиамидомочевина из гексаметилендиизоцианата и	Т. пл., °C	Уд. вязкость 0,5%-ного трикрезольного раствора	Растворимость и набухаемость	Элементарный состав, %		
				N	C	H
Поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-диэтил) амida	177—181	0,061	Растворимы в трикрезоле и конц. H ₂ SO ₄	8,80 8,73	70,59	9,03
Поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-дипропил) амida	158—160	0,056	Набухают в метаноле, ацетоне, бензоле, дихлорэтане	8,01 7,81	72,55	8,87
Поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-дибутил) амida	155—157	0,059		7,55 7,50	73,34	9,11

Таблица 3

Свойства полиамидомочевины из поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-диэтил) амida и гексаметилендиизоцианата

Молярное соотношение полиамид : диизоцианат	Загрузка, г	Выход, г	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в	Растворимость и набухаемость								
				трикрезоле	конц. H ₂ SO ₄	акцетоне	метанол	трикрезол	этиленхлоргидрин	бензол	дихлорэтан	
	полиамид	диизоцианат									конц. H ₂ SO ₄	
1:1	1	0,034	0,10	0,061	0,060	H	H	P	P*	H	H	P
1:2	1	0,008	0,61	0,109	0,093	H	H	P	P*	H	H	P
1:4	1	0,136	0,90	0,101	—	H	H	P*	T	H	H	H
1:6	1	0,204	0,89	0,098	—	H	H	P*	T	H	H	H

Принятые обозначения: Н — набухает, Р — растворяется, P* — растворим при нагревании, Т — трудно растворим при нагревании.

Полиамидомочевины представляли собой пористые массы, которые легко прессуются и способны вытягиваться в волокна. Свойства полиамидомочевин из полиадипинамидов и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, приведены в табл. 2.

Количество дизоцианата, вводимого в реакцию, существенно влияет на выход полиамидомочевины и ее свойства. Это показано в табл. 3 на примере продукта из гексаметилендиизоцианата и поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-диэтил)амида.

Как видно из табл. 3, увеличение количества вводимого в реакцию дизоцианата (по отношению к эквимолекулярному, считая на концевые группы полииамида) влечет за собой увеличение выхода полиамидомоче-

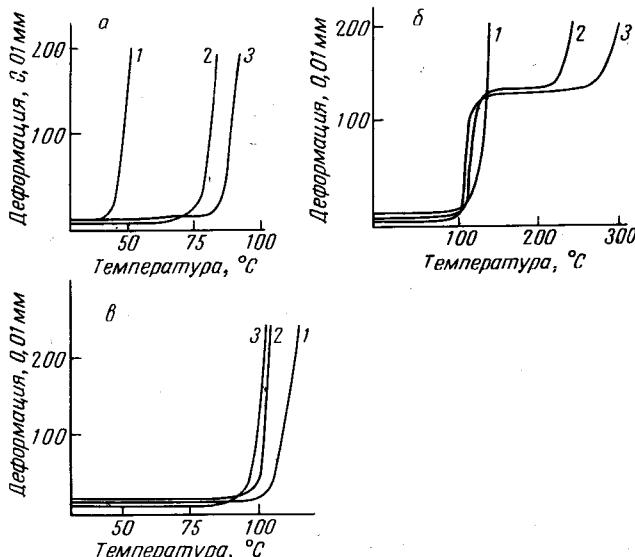


Рис. 2. Термомеханические кривые: а — N-замещенных поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипинамидов с замещающими радикалами (1 — бутил, 2 — пропил, 3 — этил); б — N-этилизамещенной полиамидомочевины, полученной при различных соотношениях полииамида и дизоцианата (1 — 1 : 2, 2 — 1 : 4, 3 — 1 : 6); в — N-замещенных полиамидомочевин, полученных при соотношении исходных веществ 1 : 2 с замещающими радикалами (1 — этил, 2 — пропил, 3 — бутил)

вины. С другой стороны, наблюдается ухудшение растворимости, однако сохраняется набухаемость почти во всех растворителях.

Полиамидомочевины, полученные при соотношениях полииамида : дизоцианат, равных 1 : 1 и 1 : 2, обладают большей термостойкостью, чем соответствующие полииамиды, однако еще не обнаруживают области высокоэластичного состояния (рис. 2, б и в). Эта область появляется у полиамидомочевин с большим молекулярным весом, что соответствует большим количествам вводимого в реакцию дизоцианата. С увеличением количества дизоцианата наблюдается увеличение этой области, как видно из термомеханических кривых. Это дает достаточно полную картину термомеханических свойств полиамидомочевин.

С повышением количества вводимого в реакцию дизоцианата растворимость полиамидомочевин падает, что сопровождается повышением вязкости раствора. В то же время все полиамидомочевины набухают почти во всех растворителях.

Необходимо отметить, что эти данные находятся в некотором расхождении с результатами исследований, полученными ранее для себацинамидов [1], когда оптимальные значения удельных вязкостей соответствовали эквимолекулярным соотношениям полииамида и дизоцианата.

Это расхождение может быть объяснено различными условиями синтеза полиамидомочевин. В случае проведения реакции в растворителе в мягких температурных условиях создается возможность наиболее пол-

ного вступления дизоцианата в реакцию. При этом основным направлением этой реакции является удлинение молекулы полимера. С другой стороны, при проведении реакции в расплаве в условиях высокой вязкости и быстрой желатинизации среды наиболее полное исчерпывание реакционноспособных групп полиамида достигается лишь при определенных избыточных количествах дизоцианата.

Кроме того, более высокая температура реакции расплава способствует взаимодействию мочевинных группировок цепи с изоцианатными группами с образованием аллофанатных соединений и полимеров пространственного строения. Разветвленностью синтезированных полиамидомочевин могут быть объяснены некоторые особенности их свойств, в частности: сильная набухаемость и плохая растворимость, увеличение области высокоэластичного состояния без повышения удельной вязкости при больших избытках дизоцианата (1 : 4 и 1 : 6).

Необходимо отметить, что даже при больших количествах введенного дизоцианата (1 : 7 и 1 : 11) не удалось получить нерастворимых полимеров.

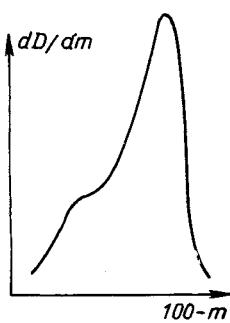


Рис. 3. Дифференциальная кривая турбидиметрического титрования N-этилзамещенной полиамидомочевины

Полиамидомочевины не обладают такой монодисперсностью, как исходные полиамиды вследствие того, что при их синтезе протекают различные реакции. На рис. 3 приведена дифференциальная кривая молекулярновесового распределения полиамидомочевины из поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипин-(N,N'-диэтил)амида и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 4.

Полиамидомочевины обладают высокой вязкостью расплава. Так, для полимера, полученного при соотношении исходных веществ 1 : 6, не удалось определить температуру каплепадения.

Экспериментальная часть

Полиамиды были получены по описанной ранее методике [1].

Получение полидомочевин. В фарфоровую чашку помещали требуемое количество полиамида и подвешивали над сеткой, обогреваемой газовой горелкой. После достижения температуры расплава 120° при перемешивании вводили требуемое количество дизоцианата. Реакция сопровождалась желатинизацией массы и выделением углекислого газа (проба на баритовую воду). Нагревание продолжали еще 0,5 часа, затем реакционную смесь охлаждали. Смесь измельчали и низкомолекулярные примеси отделяли экстракцией метанолом. Высушенная полидомочевина представляла собой белые пористые куски.

Иследование полимеров. Кривые молекулярновесового распределения снимали турбидиметрическим титрованием в фотоэлектрическом колориметре (модель ФЭК-М). Для титрования брали растворы полидомов в метаноле и полидомочевины в диметилформамиде; концентрация растворов составляла 0,005—0,01%. Осадителем во всех случаях служила вода, добавляемая из микробюретки.

Термомеханические кривые снимали с прессованных образцов в консистометре Хенлера, снабженном электрообогревателем. Отсчет проводили по индикатору с ценой деления 0,01 мм. Через каждые 5° снимали показания индикатора до приложения нагрузки и через 10 сек.—после приложения нагрузки 3 кг/см².

Температуру каплепадения определяли в приборе Убеллоде, а температуру плавления — в запаянном капилляре. Удельные вязкости определяли в вискозиметре Пинкевича.

Выводы

1. Синтезирован и охарактеризован ряд полидомочевин из N-алкилированных поли-3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-адипинамидов и гексаметилендиизоцианата.

2. Показано, что при проведении реакции в расплаве полиамид расходуется полностью только при введении в реакцию избытка дизоциата.

3. Установлено, что полиамидомочевины, полученные в расплаве, имеют разветвленное строение.

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

Поступила в редакцию
8 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. А ск а р о в, Диссертация, 1956.
2. О. Я. Ф е д о т о в а, Ма о Б и нь - д у а нь, Высокомолек. соед., 2, 1215, 1960.

SYNTHESIS AND STUDYING OF POLYAMIDOUREAS

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

S u m m a r y

It were studied the condition of synthesis and products properties in the reaction of N-alkylated polyditolylmethaneadipamides and hexamethylenediisocyanate. When carrying out the reaction in melt branched polymers well swelling in different organic solvents, soluble in tricresole and posessing high elastic state were obtained.