

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 12

УДК 541.64.678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБАМИДОВ ИЗ ДОДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИНА И КАРБАМИДА

[Г. С. Колесников], О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь

За последнее время наблюдается повышенный интерес к синтезу поликарбамидов из дешевого и доступного сырья — карбамида. Внимание исследователей привлекало использование этих материалов для производства синтетических волокон. Такие линейные поликарбамиды — [—R—NH—CO—NH—] — известны давно, но их применение считалось неперспективным в связи с их низкой термостабильностью, а также трудностями, связанными с получением полимеров, свободных от побочных продуктов [1—3].

Среди изученных поликарбамидов основное внимание было удалено поликарбамидам на основе алифатических диаминов и карбамида, причем замечено, что при увеличении длины углеводородного радикала увеличиваются волокнообразующие свойства полимера и прочность волокна. В связи с этим нам представлялось интересным получить поликарбамиды из додециметилендиамина (одного из алифатических диаминов с большой длиной радикала) поликонденсацией его с карбамидом и додециленидикарбамидом и изучить их свойства.

Результаты и обсуждение

Известно, что основными трудностями, встречающимися при получении поликарбамидов из диаминов и карбамида, являются разложение карбамида при температуре выше его температуры плавления с образованием биурета и его аналогов, а также образование нерастворимых структурированных поликарбамидов. Во избежание указанных осложнений, необходимо было найти оптимальный температурный режим реакции, а также применить соответствующие исходные вещества, обеспечивающие получение полимеров с требуемыми свойствами. С этой целью нами была исследована кинетика выделения амиака при реакции додециметилендиамина с карбамидом и додециленидикарбамидом. Как видно из рис. 1, реакция равномолярных количеств додециметилендиамина и карбамида в дитолилметане протекает с высокой скоростью. Скорость, рассчитанная по наклону начальных участков кривых, равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹ при 200° и $4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹ при 220°. Поликарбамиды, полученные при этих условиях, неполностью растворимы в H₂SO₄.

Амиак начинает выделяться уже при 130°, причем его количество постепенно увеличивается. Начальная скорость его выделения на этой стадии равна $7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹. После трехчасового нагревания при 130° расплав затвердевает. Путем фракционирования и анализа продуктов реакции, полученных при 130°, было показано, что они состоят из 40% ω -аминододециленкарбамида, 26% додециленидикарбамида и 18% веществ более высокого молекулярного веса. Наряду с указанными веществами присутствуют также и непрореагировавшие исходные вещества.

Если температуру реакционной смеси, прогретой при 130° в течение 4 час., повысить до 200°, то скорость выделения аммиака значительно увеличивается и через 15 мин. количество выделившегося аммиака достигает такого же значения, как и при нагревании исходных веществ при 200° в течение 4 час.

Поликарбамиды, полученные в растворителе при ступенчатом повышении температуры от 130 до 200°, растворимы в H₂SO₄. Таким образом, следует считать наиболее целесообразным проведение реакции додекаметилендиамина с карбамидом в растворе в условиях ступенчатого подъема тем-

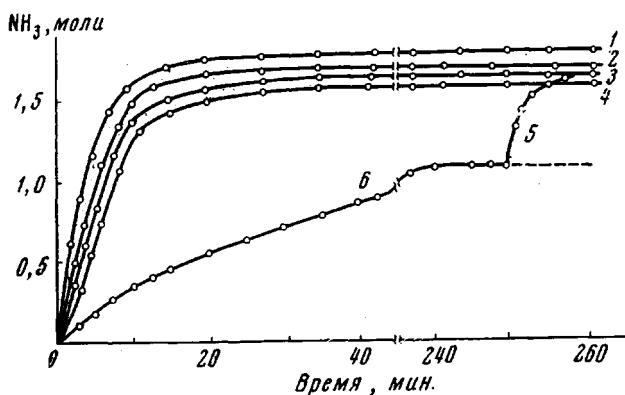


Рис. 1. Выделение аммиака при реакции в дитолилметане равномолярных количеств додекаметилендиамина и карбамида (1, 3, 5, 6), додекаметилендиамина и додециленидикарбамида (2, 4) при 200 (2, 4), 220 (1, 3), 130 (6), 130° с повышением температуры до 200° (5)

пературы. При 130° образуются олигомеры, которые затем при 200° и выше образуют высокомолекулярные линейные поликарбамиды.

Во избежание разложения карбамида в процессе реакции нами был использован в качестве исходного вещества более устойчивый додецилендикарбамид и определена кинетика выделения аммиака при реакции его с додекаметилендиамином в тех же условиях при 200—220°. Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что скорость выделения аммиака в этом случае несколько ниже, чем при реакции додекаметилендиамина с карбамидом. Начальная скорость составляет $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹ при 200° и $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹ при 220°.

Для регулирования скорости реакции последнюю можно проводить при постепенном повышении температуры от 180 до 220° в связи с тем, что додециленидикарбамид плавится при 180° с выделением аммиака. Полученные при этом поликарбамиды растворимы в H₂SO₄. Было также изучено влияние различных факторов на удельную вязкость растворов поликарбамидов и другие свойства полимеров, образующихся в расплаве и в растворителях в присутствии стабилизаторов (блокирующих концевые группы полимера) и без них.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, удельная вязкость и выход высокомолекулярной фракции полученных поликарбамидов зависят от мольного соотношения компонентов. При эквимолярном соотношении исходных веществ образуются более высокомолекулярные полимеры, нерастворимые в H₂SO₄. При изменении соотношения в сторону избытка того или иного исходного вещества образуются более низкомолекулярные поликарбамиды, что согласуется с общими закономерностями линейной поликонденсации. При увеличении продолжительности реакции (табл. 1) от 8 до 12 час. при атмосферном давлении и повышении температуры от 230 до 280° не наблюдается нарастания удельной вязкости растворов поли-

Таблица 1

Зависимость свойств поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида от условий реакции в расплаве
(Температурный режим первой стадии: постепенное повышение температуры от 100 до 130° в течение 4 час.)

Мольное соотношение амин : карбамид	Температура и продолжительность второй стадии, °С/часы	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4	Выход, %	Примечание
1:1,00	130—240/4	Нерастворим	—	Желтый
1:1,15	130—240/4	0,38	80	То же
1:1,25	130—240/4	0,37	80	» »
1:1,50	130—240/4	0,35	75	» »
1:1,75	130—240/4	0,32	60	» »
1:2,00	130—240/4	0,30	60	» »
1:25:1	130—240/4	0,39	76	» »
1:15:1	130—240/4	0,36	73	» »
1:15:1*	130—240/4	0,43	73	» »
1:15:1**	130—240/4	0,40	68	» »
1:1,25	130—240/8	0,38	68	» »
1:1,25**	130—260/4	0,36	72	» »
1:1,25**	130—270/4	0,36	70	Темно-желтый,
1:1,25**	130—280/4	0,36	70	частично нерастворим
	130—240/4			
1:1,25**	240 вакуум/2	0,40	80	Желтоватый
1:1,25**	130—240/4	0,39	80	Желтый
	240 вакуум/5			

* Стабилизатор — пальмитиновая кислота. ** Стабилизатор — пеларгоновая кислота.

Таблица 2

Зависимость свойств поликарбамидов из додекаметилендиамина и додецилендикарбамида от условий реакции в расплаве

Мольное соотношение диамин : додециленкарбамид	Стабилизатор	Температура и продолжительность реакции, °С/часы	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4	Выход, %	Примечание
1 : 1	Нет	180—240/7	0,50	90	Желтый
101 : 100	Пальмитиновая кислота, 2%	180—240/7	0,50	88	То же
101 : 100	Пеларгоновая кислота, 2%	180—240/7	0,45	90	» »
1 : 1	Нет	180—280/7	0,47	87	Темно-желтый
1 : 1	»	180—240/7	0,46	86	Желтый
		240/7 вакуум/2			

меров. При повышенных температурах поликарбамиды желтеют, а при 280° образуются поликарбамиды, частично нерастворимые в H_2SO_4 .

Для регулирования удельной вязкости растворов поликарбамидов, а также во избежание «спивания» продуктов реакции нами были использованы добавки монофункциональных веществ — пальмитиновой и пеларгоновой кислот при мольном соотношении диамин : карбамид : кислота, равном 115 : 100 : 3; результаты представлены в табл. 1.

При использовании в качестве исходных веществ додекаметилендиамина и додецилендикарбамида образуются более чистые поликарбамиды, причем повышается выход высокомолекулярной фракции, нерастворимой в C_6H_5Cl (табл. 2).

Таблица 3

Свойства поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида, полученных в крезоле
 (Температурный режим первой стадии: повышение температуры от 100 до 200° в течение 4 час.)

Мольное соотношение диамин : карбамид	Температура и продолжительность реакции (второй стадии), °C/часы	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H ₂ SO ₄	Выход, %
1 : 1	240/3	0,43	80
1 : 1,25	240/3	0,40	75
1 : 1,5	240/3	0,35	76
1 : 1,75	240/3	0,32	70
1 : 2	240/3	0,30	70
1 : 1,25	260/3	0,44	70
1 : 1,25	240/7	0,42	70

Примечание. Во всех случаях образуется полимер коричневого цвета.

Таблица 4

Синтез поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида в присутствии растворителя и стабилизатора

Избыток диамина, мол. %	Растворитель	Стабилизатор, %	Температура и продолжительность первой стадии, °C/часы	Температура и продолжительность второй стадии, °C/часы	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H ₂ SO ₄
10	—	—	98—130/3	130—240/4	40% нерастворимой части
10	H ₂ O	—	98/6	100—240/4, вакуум/2	12% нерастворимой части
10	H ₂ O	Пальмитиновая кислота, 0,05	98/6	То же	0,4
10	H ₂ O	То же, 0,08	98/6	» »	0,39
10	H ₂ O	» » 0,1	98/6	» »	0,41
10	Крезол	» » 0,05	100—200/4	200—240/2, вакуум/2	0,38
10	То же	Пеларгоновая кислота, 0,05	100—200/4	То же	0,35
10	H ₂ O	Гексиламин	98/3	100—240/4, вакуум/2	0,30
10	H ₂ O	Анилин, 0,05	98/3	То же	0,26
15	H ₂ O	Пальмитиновая кислота, 0,05	98/3	» »	0,38
20	H ₂ O	То же	98/3	» »	0,36
25	H ₂ O	» »	98/3	» »	0,30

Во избежание местных перегревов нами были проведены опыты по поликонденсации в присутствии растворителя — крезола, при постепенном повышении температуры от 100 до 200° в течение 4 час., после чего растворитель отгоняли при этой же температуре в вакууме и реакционную смесь выдерживали в вакууме при 230—240° в течение 3 час. (табл. 3). Поликарбамиды, обладающие высокой удельной вязкостью, образуются при эквимолярном соотношении исходных веществ, а увеличение продолжительности реакции при атмосферном давлении и в вакууме при 240° не влияет на удельную вязкость растворов поликарбамидов. В этом случае, как и при проведении реакции в расплаве, положительное влияние оказывает стабилизация концевых групп. В качестве стабилизаторов использовали пальмитиновую и пеларгоновую кислоты, а также амины — анилин и гексиламин. Как видно из результатов, приведенных в табл. 1 и 3, для получения высокомолекулярных и растворимых в H₂SO₄ поликарбамидов

необходимо проводить реакцию в растворителе (крезоле, воде) и в присутствии стабилизатора при мольном соотношении додекаметилендиамина : карбамида : стабилизатор, равном (110—115) : 100 : (3—8) (табл. 4).

При изучении термической деструкции по газовыделению при 250, 280 и 300° (рис. 2), а также по потере в весе при 200, 220, 250 и 280° (рис. 3) и термоокислительной деструкции по поглощению кислорода в вакууме

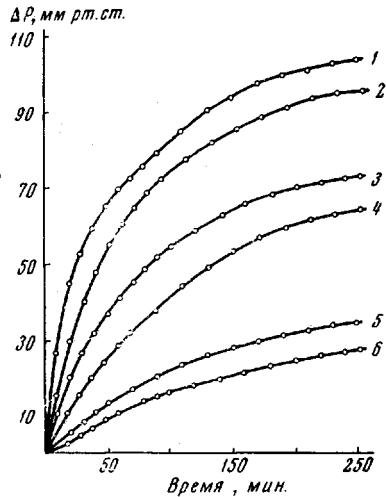


Рис. 2. Газовыделение при нагревании поликарбамида из додекаметилендиамина и карбамида, синтезированного без стабилизатора (1, 3, 5) и в присутствии стабилизатора (2, 4, 6) при 250 (5, 6), 280 (3, 4) и 300° (1, 2)

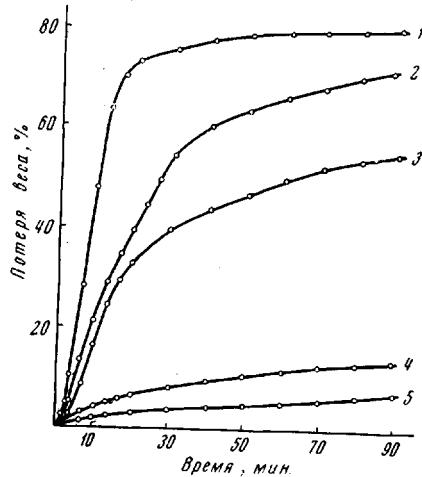


Рис. 3. Потеря веса поликарбамида из додекаметилендиамина и карбамида, полученных в отсутствие стабилизатора (1, 3, 4, 5) и в его присутствии (2) при 200 (5), 220 (4), 250 (3) и 280° (1, 2)

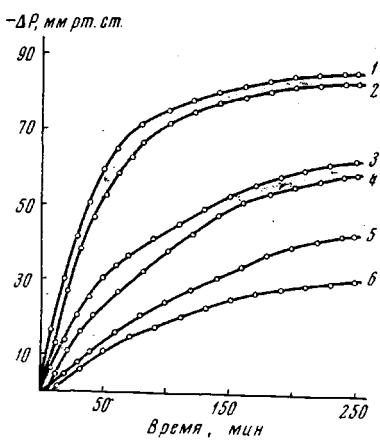


Рис. 4. Поглощение кислорода поликарбамида из додекаметилендиамина и карбамида нестабилизированными (1, 3, 5) и стабилизированными (2, 4, 6) при 220 (1, 2), 200 (3, 4) и 180° (5, 6)

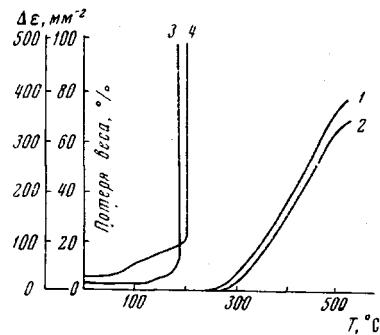


Рис. 5. Термомеханические кривые (3, 4) и потеря веса (1, 2) для поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида, синтезированных в присутствии стабилизатора (2, 4) и без него (1, 3)

(рис. 4), было найдено, что поликарбамиды, стабилизированные пальмитиновой кислотой, более устойчивы при высокой температуре и при термоокислении, чем нестабилизированные; это объясняется понижением содержания нестабильных концевых функциональных групп в полимерах в результате блокирования их монофункциональными веществами. Энергия активации деструкции полученных поликарбамидов представлена в табл. 5.

По данным термогравиметрического анализа, поликарбамиды стабильны до 250°. При исследовании термомеханических свойств поликарбамидов из

додекаметилендиамина и карбамида (рис. 5) оказалось, что стабилизированные поликарбамиды имеют область высокоэластичной деформации несколько большую, чем нестабилизированные. Температура течения нестабилизированного поликарбамида ниже, чем стабилизированного, что совпадает с температурой плавления, определенной в капилляре (195—205 и 210—225° соответственно).

Таблица 5

Энергия активации деструкции поликарбамидов

Поликарбамид из додекаметилендиамина и:	Энергия активации, ккал/моль		
	по газовыделению	по потере в весе	по данным о термоокислении
карбамида	21	23	15
карбамида (стабилизованный)	25	—	17

Характер распределения интенсивности на дифрактограммах поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида свидетельствует о большей степени упорядоченности их структуры.

Экспериментальная часть

Додекаметилендиамин получен нами [4] из дихлордодекана, который, в свою очередь, был получен из ω -хлоризантовой кислоты электрохимическим синтезом.

Додецилендикарбамиды получали в расплаве в атмосфере азота при мольном соотношении додекаметилендиамина: карбамид, равном 1:3, в пробирке при перемешивании при ступенчатом повышении температуры от 100 до 150° в течение 6 час. Выход — 56—63% от теоретического; элементарный состав близок к расчетному: Найдено, %: С 54,01; Н 13,86; N 19,03. $C_{14}H_{30}N_4O_2$. Вычислено, %: С 58,74; Н 13,98; N 19,58.

Для определения кинетики выделения аммиака реакцию проводили в пробирке с тубусом, соединенным с гребенкой, снабженной кранами. Пробирку нагревали в силиконовой бане при желаемой температуре. При помощи крана выпускали частями выделяющийся аммиак в 0,1 н. раствор H_2SO_4 , а избыток H_2SO_4 оттитровывали в присутствии индикатора.

Реакцию получения поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида проводили в пробирке, снабженной мешалкой и трубкой для пропускания азота, которая доходила до дна пробирки. В пробирку помещали исходные вещества и нагревали их на силиконовой бане при ступенчатом повышении температуры. После окончания реакции продукт многократно промывали декантацией горячей водой, а затем ацетоном и высушивали в вакууме при 60°.

Термическая и термоокислительная деструкция изучена на приборе, описанном в [5], в вакууме и на весах типа Мак-Бена.

Термомеханические свойства изучены на консистометре Хеплера при периодически прилагаемой нагрузке 2 кГ/см²; продолжительность приложения нагрузки 10 сек.

Выводы

1. Исследована кинетика реакции додекаметилендиамина с карбамидом по выделению аммиака и найдены оптимальные условия синтеза поликарбамида, обладающего хорошими волокнообразующими свойствами.

2. Исследована кинетика реакции додекаметилендиамина с додецилендикарбамидом по выделению аммиака и найдены оптимальные условия синтеза поликарбамида на основе указанных веществ.

3. Исследована термическая и термоокислительная деструкция поликарбамидов из додекаметилендиамина и карбамида и установлено, что поликарбамид, синтезированный в присутствии стабилизатора, более устойчив к нагреванию и окислению, чем поликарбамид, полученный в отсутствие стабилизатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Быков, Химич. волокна, 1964, № 5, 26.
 2. Г. И. Кудрявцев, А. Н. Конкин, Химич. волокна, 1961, № 2, 3.
 3. Пат. США 2 973 342, 1961; Chem. Abstrs, 55, 13921, 1961.
 4. М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, М. П. Языкова, М. С. Акутин, Высоко-молек. соед., 3, 602, 1961.
 5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь, Высокомолек. соед., A10, 2697, 1968.
-

SYNTHESIS AND STUDIES OF POLYCARBAMIDES FROM DODECAMETHYLENEDIAMINE AND CARBAMIDE

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, Thhai Zoan Tin

Summary

Kinetics of dodecamethylenediamine reaction with carbamide and dodecylenedicarbamide have been studied on ammonia evolution. Optimum conditions for synthesis of the polycarbamides have been found. Studies of thermal and thermo-oxidative degradation of the both polycarbamides enable to show that the polymers prepared in presence of stabilizer are more stable than the ones prepared without stabilizers.