

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 5

УДК 541.64:678.65

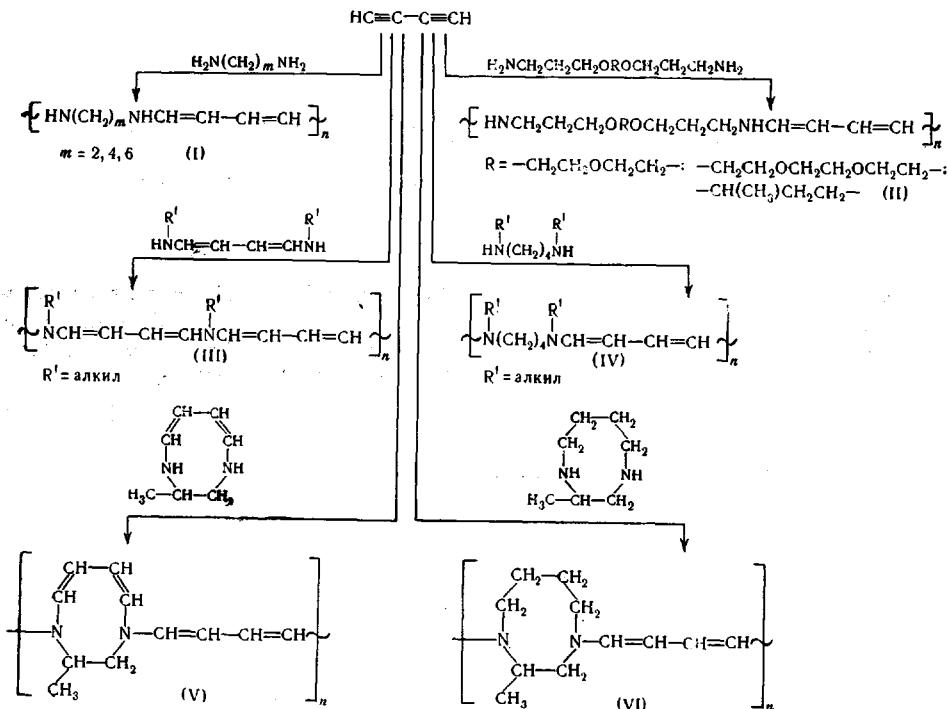
СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦЕПННЫХ ПОЛИАМИНОВ РЕАКЦИЕЙ ДИАМИНОВ С ДИАЦЕТИЛЕНОМ

*И. А. Чекулаева, В. А. Пономаренко, И. Б. Быстрова,
Г. В. Талыпина*

Исследование реакции диацетиленов и аминов с целью получения мономерных продуктов присоединения описано ранее [1].

Продолжая изучение реакции диацетиленов с диаминами, мы нашли, что в эквимолярных соотношениях они образуют гетероцепные полиамины, содержащие сопряженные диеноаминовые группировки [2].

В данной работе исследовали реакцию диацетиленов с первичными и вторичными алкилendiаминаами алифатического и циклического рядов, а также с диаминами, содержащими полизифирные группировки и кратные связи: 1,6-диаминогексаном, 1,4-диаминобутаном, 1,2-диаминопропаном, 1,2-диаминоэтаном, ди-(γ -аминопропиловым)эфиrom диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и 1,3-бутиленгликоля и другими диаминами. Получены следующие новые типы полигидроаминосилана I—VI, *.



* Возможно присоединение второй молекулы диамина к диацетилену с образованием элементов структуры $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ или $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$.

Полимеризацию проводили в блоке и в растворе в бензоле (20 вес. %) при 20° в течение трех суток в атмосфере азота. Реакция является экзотермичной. Выход полимеров I, II и III практически количественный. Полиамины V и VI образуются с выходом 40—70 %. Алифатические предельные вторичные диамины взаимодействуют с диацетиленом в нескольких направлениях и выход полимера IV составляет всего лишь 3—10 %. В основном образуется смесь жидких продуктов присоединения диамина к диацетилену как ациклического, так и циклического строения, исследование которых продолжается. Видимо, существенную роль в реакции диацетиlena с диамиами играют пространственные факторы, возможность экранирования —NH- и —C≡CH- групп алкильными радикалами, что хорошо наблюдается при построении моделей Стюарта — Бриглеба. По данным элементарного анализа, полиамины содержат эквимолярные количества исходных мономеров. ИК-спектры полиаминов (рис. 1) согласуются с приведенным выше строением основного звена полимера. Характерными являются следующие полосы поглощения: 1625—1580 см⁻¹ (сопряженная диеновая группировка), 3400—3200 см⁻¹ (аминогруппы) и для полiamиноэфиров — 1120 см⁻¹ (простые эфирные группы). Из ИК-спектров более низкомолекулярных фракций полиаминов, особенно наглядно на примере полимеров типа I, видно, что конечными группами являются как амино-, так и ацетиленовые группы (2100 и 3300 см⁻¹).

Наличие диенаминовой группировки в основной цепи полученных полимеров может представить большой интерес для осуществления разнообразных химических превращений.

Полиамины I (кроме $m = 2$) и II являются каучукоподобными полимерами, термомеханические кривые которых имеют четкую область высокоэластического состояния (рис. 2). Полиамины III представляют черные порошки с металлическим блеском. Они не претерпевают деформаций до 100° и обнаруживают узкие однокомпонентные сигналы в спектре ЭПР, характеризующие наличие сопряжения в цепи полимера. Число делокализованных электронов составляет $3,9 \cdot 10^{17}$ спин/г. Рентгенограммы полиаминов свидетельствуют об их аморфном состоянии. Основная термодеструкция полимеров происходит при 200—400° (рис. 3). Полиамины III не растворяются в изученных органических растворителях. Полиамины I, II, IV, V и VI имеют низкий предел растворимости, что затрудняет определение их молекулярного веса. Для установления молекулярного веса некоторых полиаминов, растворимых в концентрированной уксусной кислоте, был использован метод определения концевых первичных аминогрупп Ван-Слайка. Для полимера, полученного на основе 1,4-диаминобутана и

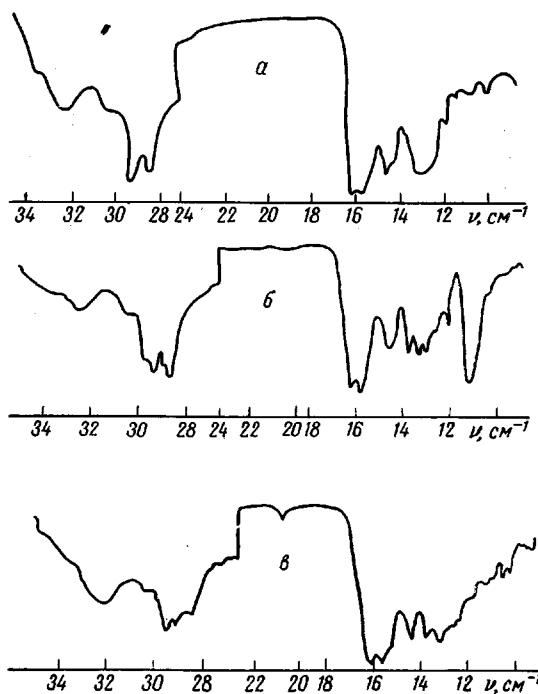


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров диацетиlena:
а — с 1,4-диаминобутаном, б — с ди-(γ-аминопропиловым) эфиром 1,3-бутиленгликоля, в — с N,N-бутилдиамино-1,4-бутадиеном-1,3 (низкомолекулярная фракция)

диацетилена, молекулярный вес составлял 7000. Молекулярный вес определен при допущении, что полимерная цепь является линейной.

Меняя соотношение исходных мономеров, можно получить разнообразные по составу и свойствам полиамины: от жидких смол (при избытке диамина) до рогоподобных полимеров, свойства которых определяются главным образом избыточным количеством в них диацетилена.

Представляло интерес изучить закономерности процесса сополимеризации диаминов с диацетиленом. В настоящем сообщении приведены результаты первого этапа исследования. Так как образование полиаминов из диаминов и диацетилен-

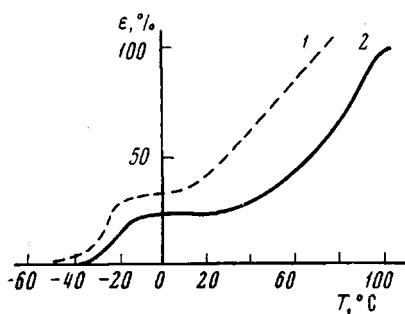


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров ($p = 100 \text{ Г}$, диаметр луансона 4 мм): 1 — полимер на основе ди-(γ -аминопропилового)эфира триэтиленгликоля; 2 — полимер на основе ди-(γ -аминопропилового) эфира 1,3-бутиленгликоля

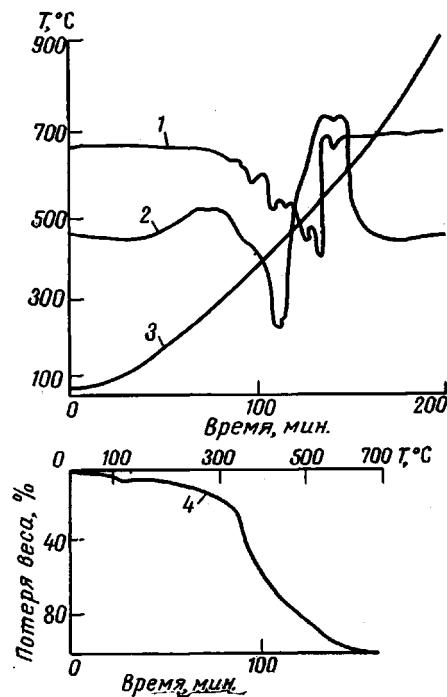


Рис. 3. Дериватограмма полимера на основе ди-(γ -аминопропилового) эфира триэтиленгликоля: 1 — кривая дифференциального термического анализа; 2 — кривая дифференциального термогравиметрического анализа; 3 — кривая роста температур; 4 — кривая термогравиметрического анализа

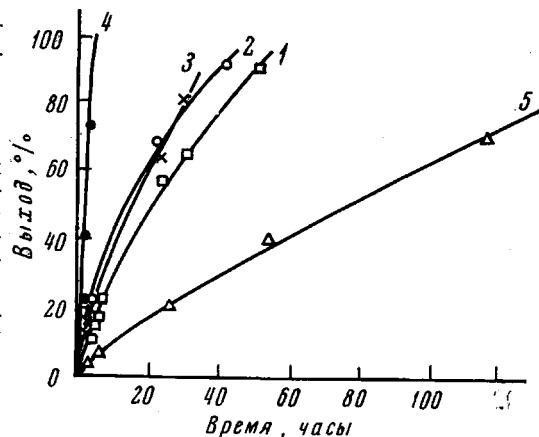
на в блоке протекает с большой скоростью и приводит к образованию нерастворимых полимеров, изучение реакции проводили в растворе в бензоле при 20°. В данной работе использован метод, основанный на определении выхода полимера и содержания концевых первичных аминогрупп в полимере. Изучено влияние различных факторов, а именно, строения диамина, соотношения мономеров, концентрации мономеров и природы растворителя на скорость реакции и молекулярный вес полимера. Полученные результаты представлены на рис. 4—6. Из сравнения кривых рис. 4 и 5 следует, что скорость реакции зависит от строения диамина. 1,4-Диаминобутан обладает в данной реакции значительно большей реакционной способностью, чем ди-(γ -аминопропиловый) эфир 1,3-бутиленгликоля, причем в обоих случаях скорость реакции резко возрастает с увеличением концентрации мономеров. Наблюдается заметное уменьшение скорости реакции при проведении ее в спирте по сравнению со скоростью реакции в растворе в бензоле. Диамин (рис. 4, кривая 3) и диацетилен (рис. 2), взятые в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством, участвуют в реакции и входят в состав сополимера.

Молекулярный вес полимера, так же как и выход полимера, растет с течением времени и в значительной степени зависит от соотношения исходных мономеров и их концентрации (рис. 6). Избыточное количество

диамина приводит к резкому понижению молекулярного веса полимера по сравнению с молекулярным весом полиаминов, полученных при эквимолярном соотношении исходных мономеров, видимо, вследствие обрыва полимерной цепи диамином (рис. 6, кривые 1 и 3).

Рис. 4. Влияние: а — соотношения мономеров (мол. %), б — концентрации диамина (вес. %) и в — природы растворителя на скорость реакции 1,4-диамиnobутана (А) и диацетилена (ДА) при 20°:

1 — а) 50 (А) и 50 (ДА); б) 20; в) бензоль; 2 — а) 45,4 (А) и 54,6 (ДА); 3 — а) 56,8 (А) и 43,2 (ДА); 4 — б) 40; 5 — в) этиловый спирт



При избыточном количестве диацетилена молекулярный вес полимера несколько выше (рис. 6, кривая 2), что указывает на другой характер взаимодействия избыточного количества диацетилена с растущей полимерной молекулой. Возможно, при этом диацетилен реагирует с вторичными аминогруппами с образованием разветвленных и «спицых» структур. Повы-

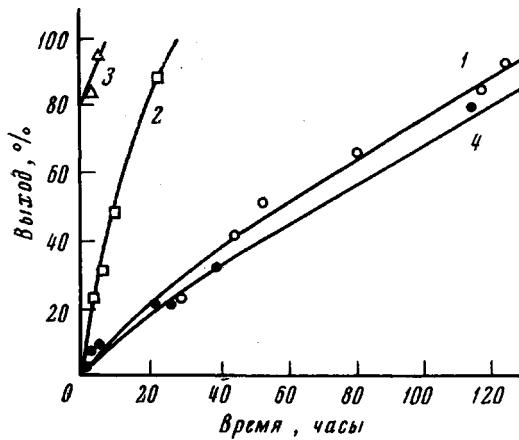


Рис. 5

Рис. 5. Влияние: а — концентрации диамина (вес. %) и б — природы растворителя на скорость реакции ди-(γ -аминопропилового) эфира 1,3-бутиленгликоля (А) и диацетилена (ДА) при 20°: 1 — а) 20; б) бензоль; 2 — а) 40; 3 — а) сополимеризация в блоке; 4 — б) этиловый спирт

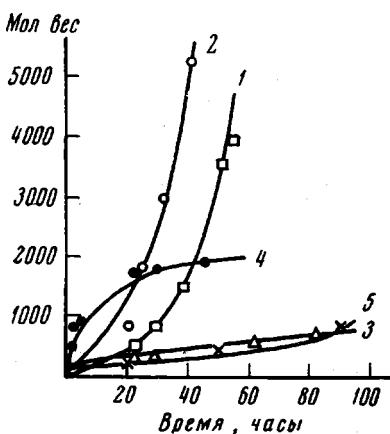


Рис. 6

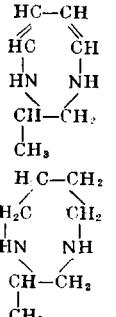
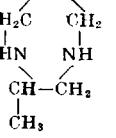
Рис. 6. Влияние: а — соотношения мономеров (мол. %), б — концентрации диамина (вес. %) и в — природы растворителя на молекулярный вес полимера, полученного из 1,4-диамиnobутана (А) и диацетилена (ДА) при 20°, по ходу процесса:

1 — а) 50 (А) и 50 (ДА); б) 20; в) бензоль; 2 — а) 45,4 (А) и 54,6 (ДА); 3 — а) 56,8 (А) и 43,2 (ДА); 4 — б) 40; 5 — в) этиловый спирт

шение концентрации мономеров способствует увеличению молекулярного веса полиамина, особенно в первый период реакции.

Рассмотренные особенности сополимеризации диацетилена и диаминов согласуются с закономерностями миграционной полимеризации. В эту реакцию могут вступать алкилендиамины и диамины, содержащие кратные связи и полиэфирные группировки.

Сополимеризация диацетилена с диаминами *

Исходный амин	Соотношение исходных мономеров, мол. %		Тип сополимера	Выход сополимера, %	Внешний вид сополимера	Состав сополимера										
						Элементарный анализ, %						состав, мол. %				
	амин	диацетилен				найдено			вычислено			амин	диацетилен			
H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	50	50	I	96,2 **	Каучукоподобный коричневый	72,56	10,45	16,09	72,23	10,91	16,85	50	50			
H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂	50	50	I	98,5	То же	70,69	10,04	16,37	69,56	10,15	20,39	50	50			
(H ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂) ₂ O	50	50	II	98,0	»	63,05	9,17	8,75	62,22	9,63	10,37	50	50			
(H ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂) ₂	50	50	II	98,0	»	59,78	9,58	8,90	61,14	9,55	8,92	50	50			
H NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH(CH ₃)CH ₂ H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂	50	50	II	95,4 ***	»	63,49	10,00	10,85	66,14	10,24	11,02	50	50			
[HN(C ₄ H ₉)CH=CH] ₂	50	50	III	97,5	Темно-коричневый порошок с металлическим блеском	78,60	10,05	10,46	77,99	10,63	11,37	50	50			
	50	50	V	70,4 ****	Светло-коричневый порошок с металлическим блеском	75,86	7,33	11,16	75,87	8,04	16,09	50	50			
	50	50	VI	49,0 ****	Светло-желтый объемный порошок	—	—	15,63	—	—	15,73	50	50			
H ₂ NCH(CH ₃)CH ₂ NH ₂	41,7	58,3	I	50,0 ****	Светло-коричневый порошок	70,07	8,62	16,92	71,67	8,88	19,45	41,7	58,3			
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	45,5	54,5	I	50,0 ****	То же	67,19	8,50	19,25	68,0	8,67	23,33	45,5	54,5			

* Концентрация диамина в бензole 20 вес. %. Температура полимеризации 20°, продолжительность 3 суток.

** Полимеризация без растворителя.

*** Продолжительность 6,5 суток.

**** Образуется также 30% смолообразного полимера.

Экспериментальная часть

Получение полиаминов. 20%-ный раствор амина в сухом бензоле помещают в круглодонную колбу с магнитной мешалкой, обратным холодильником и барботирующей трубкой. Мономеры очищают перегонкой. Чистоту их контролируют при помощи метода газожидкостной хроматографии. Через раствор при комнатной температуре пропускают диацетилен [3] в токе сухого азота. Подъем температуры составляет 15–30°. Во избежание уноса диацетиlena скорость барботирования азота должна быть минимальной. Не вступивший в реакцию диацетилен собирают в ловушке, содержащей нитрат натрия и охлаждаемой до –40°. Затем реакционную смесь перемешивают в течение 2–3 час. и оставляют в атмосфере азота на 3 суток. Раствор приобретает темно-коричневую окраску; из раствора гептаном высаживают полимер и сушат в вакууме. В отдельных случаях из бензолоно-гептанового раствора после отгонки растворителя выделяют смелообразные полимеры. Характеристика основных фракций полимеров приведена в таблице.

Дифференциальный термический анализ был проведен на дериватографе системы F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey. Снятие термомеханических кривых проводили в условиях непрерывного действия на образец нагрузки в течение всего опыта [4]. ИК-спектры исследованных полимеров получены на спектрофотометре UR-10 в пленке, нанесенной на пластинку KBr или в таблетке с KBr.

Выводы

1. Разработан метод получения гетероцепочных полиаминов на основе реакции диацетиlena и диаминов, являющейся новым примером реакции миграционной сополимеризации.
2. Изучено влияние строения диаминов, соотношения и концентрации исходных веществ, времени и природы растворителя на выход полимера, молекулярный вес и свойства полиаминов.
3. Изучены некоторые физико-химические и физико-механические свойства полиаминов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Докл. АН СССР, 153, 1353, 1963; Ж. общ. химии, 30, 3179, 1960.
2. И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, В. А. Пономаренко, Авт. свид. 191791, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 4.
3. T. Hergerts, Chem. Ber., 85, 475, 1952.
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, А. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

SYNTHESIS OF NOVEL HETEROCHAIN POLYAMINES BY REACTION OF DIAMINES WITH DIACETYLENE

I. A. Chekulaeva, V. A. Ponomarenko, I. B. Bystrova, G. V. Talyptina

Summary

Method of synthesis of heterochain polyamines with conjugated dienoamine groups from diamines and diacetylene has been developed. Effects of diamine structure and polymerization conditions on the polymer yield, molecular weight and the polymer behaviour has been studied.