

УДК 541.64 : 542.954 : 547.415.1

ОЛИГОДИЕНДИАМИНЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Ф. Р. Грищенко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко,  
Г. И. Кочетова**

Олигомеры с концевыми аминогруппами можно использовать для получения различных линейных и сшитых полимерных продуктов. Имеются сообщения о получении олигомеров с концевыми аминогруппами [1—7]. При инициировании полимеризации стирола амидом натрия получены олигомеры, содержащие одну концевую аминогруппу на макромолекулу [1]. При инициировании полимеризации стирола натрийнафтатионом с последующей обработкой полученного продукта *n*-броманилином или метиловым эфиром *n*-амицобензойной кислоты получены олигостиролдиамины [2]. Методом радикальной полимеризации с использованием передатчика цепи *bis*-2- или 4-аминофенилдисульфида получен полистирол с молекулярным весом  $M = 20\,000$  и выходом менее 7% с концевыми аминогруппами [3].

Представляется перспективным синтез олигомеров с концевыми аминогруппами методом химических превращений концевых групп олигомеров. Байером с сотрудниками получены полиэфиры с концевыми аминогруппами путем замены концевых гидроксильных групп на аминогруппы при обработке полиэфирогликолов аммиаком при 150—250° и давлении до 300 атм в присутствии катализаторов гидрирования [4], а также путем обработки макроизоцианатов на основе полиэфиров вторичными и третичными спиртами с последующим расщеплением образовавшегося эфира карбаминовой кислоты до амина [5]. Известен также способ получения полиэфиров с концевыми аминогруппами через цианэтилирование полиэфирогликолов с дальнейшим катализитическим восстановлением водородом цианэтильных групп до аминогрупп [6]. Имеется сообщение о синтезе олигодиендиаминов без описания метода их получения [7]. Нами предложен способ получения олигодиендиаминов путем восстановления алюмогидридом лития олигодиендинитрилов, полученных радикальной полимеризацией диеновых мономеров [8].

Радикальной полимеризацией мономеров при отсутствии реакций передачи цепи можно получать олигомеры любого молекулярного веса. Но практически эти возможности ограничены необходимостью сочетания приемлемых скоростей образования, выходов и молекулярных весов олигомеров. Соотношение между концентрацией мономера  $[M]$ , концентрацией инициатора  $[I]$ , константами скоростей, степенью полимеризации ( $P$ ) и временем полимеризации периодического процесса можно получить, исходя из обычной схемы полимеризации, предусматривающей 1) инициирование, обусловленное распадом инициатора с константой скорости  $\lambda$ , выходом радикалов из клетки и взаимодействием с мономером с эффективностью  $f$ , 2) рост ( $k_p$ ) и 3) рекомбинационный обрыв цепи ( $k_o$ )

$$M_t = M_0 \exp[-a(1 - e^{-\lambda t/2})] \quad (1)$$

$$P_t = P_0 \exp[-a(1 - e^{-\lambda t/2}) + \lambda t/2] \quad (2)$$

где  $a = (2k_p / k_o^{1/2})(2fI_0 / \lambda)^{1/2}$  и  $P_0 = 2k_p / (2k_o f \lambda I_0)^{1/2} = a M_0 / 2fI_0$  — начальная степень полимеризации. Предельный выход олигомера на основа-

нии [1] определяется как

$$\Delta M = M_0 - M_{t=\infty} = M_0(1 - e^{-\alpha}), \quad (3)$$

а соотношение между концентрацией мономера и степенью полимеризации

$$\lg \frac{P_t}{P_0} = \lg \frac{M_t}{M_0} + 0,217\lambda t \quad (4)$$

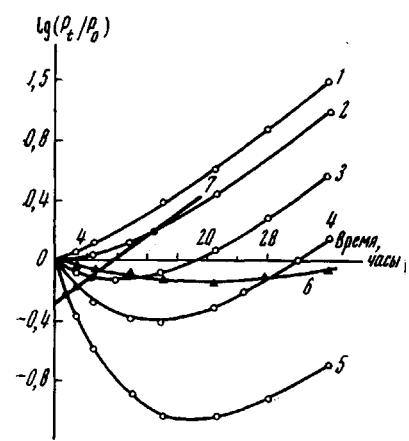
Из соотношения (2) следует, что степень полимеризации  $P_t$  возрастает по мере исчерпания мономера при  $\alpha < 1$  и падает при  $\alpha > 1$ , а  $P_0$  тем меньше, чем больше  $\lambda$ . В то же время достаточно большие выходы олигомера (уравнение (3)) возможны лишь при больших  $\alpha > 2-3$ .

На рисунке приведены данные по изменению степени полимеризации и выхода олигомера со временем при различных  $\alpha$  при  $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ,  $f =$

$$= 0,7 \text{ и } k_p/k_0^{1/2} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ (л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$$

соответствующих случаю олигомеризации изопрена при 72°, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) [9]. Полученные соотношения показывают, что при использовании инициатора типа ДАК для олигомеризации изопрена, получение олигомеров с  $M > 3000$  в периодическом процессе затруднительно.

Результаты опытов по олигомеризации изопрена в присутствии ДАК и по восстановлению полученных олигоизопрендинитрилов алюмогидридом лития представлены в табл. 1, из которой видно, что наблюдается удовлетворительное соответствие между расчетными и опытными величинами. Средний молекулярный вес  $M$  имеет более высокое значение, чем молекулярный вес, определяемый начальными условиями, поскольку  $\alpha < 1$ , а также из-за потери низкомолекулярных фракций при переосаждении олигомера.



Изменение степени полимеризации олигоизопрена при 72° во времени при  $\alpha = 0,5$  (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 5,0 (5); 2,0 при 65° (6); 7 — выход олигомера 50%

способен использовать для присоединения четыре металл-гидридных связи. Однако даже для восстановления одного моля мононитрила до амина часто требуется более 0,5 моля алюмогидрида лития [10]. Восстановление же алифатических динитрилов вообще протекает с низкими выходами, обусловленными, по-видимому, нерастворимостью промежуточных продуктов восстановления. Проведенное исследование показало, что для полного и гладкого восстановления олигоизопрендинитрилов необходимо не менее 2,5 молей алюмогидрида лития на одну нитрильную группу. При меньших соотношениях процесс не идет до конца, и система переходит в гель за счет реакции молекулы алюмогидрида лития с двумя и более нитрильными группами. Высокие концентрации алюмогидрида лития препятствуют гелеванию, и реакция идет до конца.

Полученные олигомеры представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в углеводородах, эфирах, метилэтилкетоне, ацетилацетоне, пиридине, хлороформе, дихлорэтане. Они обладают высокой реакционной способностью в реакциях с изоцианатами, эпоксидами, ангидридами и другими соединениями. Некоторые свойства полимерных продуктов, полученных на их основе, представлены в табл. 2.

Полученные полимочевины, полиуретанмочевина, полиимид и полиоксиамины представляют собой высокомолекулярные эластичные продукты, свойства которых можно регулировать известными методами. Полимочеви-

Таблица 1

## Олигомеризация изопрена и восстановление олигоизопрендинитрила

$M_0$ ммоль/д	$I_0$	$\alpha$	Олигомеризация							Восстановление						
			среда	$T, ^\circ\text{C}$	время, часы	выход, %	преломленный выход, %	N, %	Мол. вес		[LiAlH <sub>4</sub> ] ммоль/д	NH <sub>2</sub> , %	рассчитано по N	найдено по ацетилированию	степень превращения	$M \text{ по } \text{NH}_2$
									определен эбулиостически	расчетный *						
5,2	0,159	0,49	Ацетон	70	19	30	38,8	1,84	1500	920	0,6 1,2 2,5	2,10 2,10 2,10	0,20 0,39 2,08	0,1 0,2 1,0	— 1540	
5,5	0,095	0,38	Ацетон	70	20	22,5	31,5	1,53	1850	1200	2,5 1,75	1,75	1,77	1,0	1800	
5,0	0,169	0,46	Метанол	75	17	32	37,0	2,00	1380	800	2,5	2,28	2,24	1,0	1430	
5,2	0,153	0,56	Ацетон	65	19	18	43,0	1,78	1600	1050	2,5	2,03	1,97	0,97	1620	

\*  $M = 68 \cdot P_0 + 136$  ( $P_0$  рассчитана по уравнению (2), 136 — молекулярный вес фрагментов инициатора в олигомере).

Таблица 2

Полимеры на основе олигоизопрендиамина ( $M = 1650$ )

Отвердитель	Соотношение NH <sub>2</sub> /NCO	Условия отверждения		Продукт реакции	Свойства	
		время, часы	$T, ^\circ\text{C}$		предел прочности при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	относительное удлинение при разрыве, %
2,4-Толуилендиизоцианат	1 : 1	3	60	Полимочевина	15	300
2,4-Толуилендиизоцианат	1 : 2	7	60	Полимочевина	70	180
Пиромеллитовый ангидрид	1 : 0,75 *	35	80—120	Полиимид	10	600
Диэтиленгликольуретан	1 : 1,5	20	60	Полиуретанмочевина	150	200
Эпоксидная смола ЭД-5	1 : 1,5 **	10	80	Полиоксиамин	14	100

\* Соотношение NH<sub>2</sub>/антгидриденная группа.

\*\* Соотношение NH<sub>2</sub>/C=O.

на (табл. 2) — линейный полимер, который растворим в циклогексаноне и *m*-крезоле, имеет характеристическую вязкость при 20° в циклогексаноне 0,15 дЛ/г.

Легко и быстро протекает реакция между олигоизопрендиамином и пиромеллитовым диангидридом в растворе.

При нагревании полученной из раствора пленки полиамидокислоты ( $T_{пл} = 132$ —134°) идет циклизация с образованием полииамида с  $T_{пл} = 152$ —153°, определенной по исчезновению двойного лучепреломления, и  $T_{пл} = 154$ ° методом ДТА. В ИК-спектрах продукта присутствует интенсивная полоса поглощения 1780 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям C=O-групп в пятичленном имидном цикле [11].

Описанный способ получения олигодиендиаминов позволяет получать различные олигомеры диенового и винильного ряда и использовать их для синтеза привитых и блок-сополимеров, а также в качестве модификаторов, придающих гидрофобность, эластичность, морозостойкость полимерным композициям.

## Экспериментальная часть

Все растворители, используемые в работе, очищали и сушили по методикам [12]. Диэтиловый эфир дополнительно сушили алюмогидридом лития и перегоняли. ДАК очищали перекристаллизацией из метанола,  $T_{пл} = 105^\circ$ . Технический изопрен, содержащий не менее 99% основного вещества, очищали от ингибитора перегонкой,  $T_{кип} = 34,5^\circ$ . Алюмогидрид лития — технический продукт. 2,4-Толуилендиизоцианат перегоняли при  $120^\circ/10 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,5669$ . Эпоксидную смолу ЭД-5 — технический продукт, сушили в вакууме и определяли содержание эпоксидных групп [13] титрованием безводным хлористым водородом в диоксане; эпоксидное число — 17,8%. Диэтиленгликольуретан — технический продукт. Содержание изоцианатных групп (17,3%) определяли потенциометрическим титрованием по общепринятой методике [14].

Олигомеризацию изопрена проводили в стеклянных ампулах или в автоклаве из нержавеющей стали в среде метанола или ацетона при концентрации инициатора  $\sim 0,15 \text{ моль/л}$  при  $70^\circ$  в течение  $\sim 20$  час. Загрузку исходных веществ, за исключением инициатора, проводили в вакууме. Полученный олигомер отмывали метанолом от непрореагировавшего инициатора, переосаждали из гексана и сушили в вакууме при  $80^\circ$ . Содержание азота определяли по методу Дюма [14]. Молекулярный вес определяли эбулиоскопически в бензоле.  $0,02 \text{ M}$  эфирный раствор полученного олигоизопрендинитрила приливали к  $0,1 \text{ M}$  эфирному раствору алюмогидрида лития. Реакцию восстановления проводили при  $20^\circ$  в течение 1—2 час. После гидролиза, промывки и сушики в вакууме определяли в олигомере содержание аминогрупп ацетилированием в среде пиридина [14].

Полимочевину на основе олигоизопрендиамина получали из  $0,3 \text{ моль/л}$  раствора олигомера в метилэтилкетоне, который при энергичном перемешивании приливали к  $0,3 \text{ моль/л}$  раствору 2,4-толуилендиизоцианата в метилэтилкетоне при  $0^\circ$ . Из полученного раствора отливали пленки, которые отверждали при нагревании в вакууме.

Полиimid на основе олигоизопрендиамина получали по аналогичной методике. Пиромеллитовый ангидрид брали в виде  $0,1 \text{ M}$  раствора в четыреххлористом углероде.

Полиоксиамин получали смешиванием рассчитанных количеств эпоксидной смолы и олигоизопрендиамина в присутствии 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола. Полученные пленки отверждали при нагревании в вакууме.

Механические испытания полученных образцов проводили на разрывной машине ZM20 со скоростью деформации  $40 \text{ мм/мин}$ .

## Выводы

1. Получены количественные зависимости между выходом, молекулярным весом и временем при периодическом процессе радикальной олигомеризации мономеров.
2. Выявлены особенности синтеза олигодиенов с концевыми аминогруппами при восстановлении олигодиендинитрилов алюмогидридом лития.
3. Показана возможность получения на основе синтезированных олигоизопрендиаминов линейных и спиральных полимочевин, полиэпоксидов. Охарактеризованы некоторые свойства полимеров.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
2 XI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. K. Graham, J. Polymer Sci., **24**, 367, 1957.
2. P. Rempp, M. H. Loucheux, Bull. Soc. chim. France, 1958, 1497; Chem. Abstrs., **53**, 16026e, 1959.
3. P. M. Pierson, A. J. Constanza, A. H. Weinstein, J. Polymer Sci., **17**, 221, 1955.
4. O. Bayer, R. Schröter, F. Möller, Пат. ФРГ 1215373, 1967; РЖХим., 1968, 24C349П.
5. W. Heydkamp, E. Müller, O. Bayer, Пат. ФРГ 1270046, 1969; РЖХим., 1970, 9C291П.
6. D. C. Allport, Англ. пат. 984510, 1965; РЖХим., 1966, 2C187П.
7. D. M. French, Rubber Chem. and Technol., **42**, 71, 1969.
8. Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Авт. свид. 269484, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 5.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 51, 127.

10. В. Михайлович, М. Михайлович, Алюмогидрид и его применение в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 118.
  11. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адрюва, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., Б10, 273, 1968.
  12. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, изд-во МГУ, 1961, стр. 58.
  13. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 98.
  14. Губен-Вейль, Методы органической химии, изд-во «Химия», 1967, стр. 191, 561, 674.
- 

## OLIGODIENEDIAMINES AND POLYMERS PREPARED ON THEIR BASIS

*F. R. Gritsenko, Yu. L. Spirin, V. K. Grishchenko,  
G. I. Kochetova*

### Summary

Radical polymerization of isoprene initiated by azo-*bis*-isobutyronitrile yielded oligoisoprenedinitriles. The reduction of the nitrile groups in the latter led to oligoisoprenediamines. On the basis of oligoisoprenediamines some linear and cross-linked polymers have been synthesized. Some quantitative relations have been deduced between the reagents concentrations, the kinetic parameters of the oligomerization process and the mean molecular weight, the oligomer yield and the oligomerization time.

---