

ПОЛИАМИНОАМИДЫ СО ВТОРИЧНЫМИ И ТРЕТИЧНЫМИ АМИНОГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

**Г. С. Шарифов, Т. В. Шереметева, Е. Н. Злобин,
К. А. Ромашкова**

Ранее сообщено об использовании метода миграционной сополимеризации для получения смешанных полиамидов со строго чередующимся расположением диаминных и диацильных фрагментов [1] и индивидуальных олигоаминоамидов [2]. Настоящая работа посвящена получению полиаминоамидов со вторичными и третичными аминогруппами в основной цепи методами миграционной сополимеризации и межфазной поликонденсации.

Результаты и их обсуждение

Полиаминоамиды со вторичными аминогруппами в основной цепи получали взаимодействием эквимольных количеств димида бис-аспарагиновой кислоты с диаминами в присутствии воды. Было показано, что при стоянии растворов димида бис-аспарагиновой кислоты с диамином в различных безводных органических растворителях при комнатной температуре в течение нескольких месяцев полимер не образуется. Однако при добавлении к реакционной смеси 15–30% воды, уже через 3 дня выделялись продукты сополимеризации. При миграционной сополимеризации N,N'-дифенилдимида N'',N'''-гексаметилен-бис-аспарагиновой кислоты с гексаметилендиамином в присутствии 30% воды при 20° за 160 час. получено полиаминоамида: в хлороформе – 72% ($\eta_{sp}=0,085 \text{ дL/g}$), в диоксане – 23% ($\eta_{sp}=0,10 \text{ дL/g}$; в ДМФА – 67% ($\eta_{sp}=0,13 \text{ дL/g}$). Повышение содержания воды до 50% приводило к падению вязкости вследствие обрыва цепи при гидролизе имидных циклов [3]. При повышенных температурах сополимеризация протекала без введения воды, очевидно, за счет влажности диаминов. Например, проведением реакции с теми же реагентами без растворителя показано, что за 48 час. при 50° образуется 70% полимера с $\eta_{sp}=0,13 \text{ дL/g}$; при 70° – 92% с $\eta_{sp}=0,14 \text{ дL/g}$; при 90° выход повышается до 83%, а вязкость падает до 0,08 дL/g; при 100° выход падает до 55%, а вязкость до 0,02 дL/g. Наиболее высокомолекулярные полимеры с хорошими выходами получаются при проведении реакции при комнатной температуре в растворе ДМФА или спирта при концентрации 0,5–1,2 моль/л исходных реагентов; ИК-спектры полиаминоамидов соответствуют спектрам модельных соединений – тетраамидоаминов. Элементные составы отвечают рассчитанным для звена полиаминоамида. Действие конц. HCl на полимер приводит к образованию полихлоргидрата за счет участия в реакции всех аминогрупп макромолекулы. Это указывает на отсутствие разветвления в полимере [4]. Установлено, что при действии бромистого этилена на полиаминоамид при 80° образуется нерастворимый продукт, набухающий только в H₂SO₄. Очевидно протекает межмолекулярное алкилирование вторичных аминогрупп с образованием трехмерной структуры. Из сравнения кривых потенциометрического титрования растворов полиаминоамида (ПАА-3) в воде и 2 н. растворе NaCl (рис. 1) с кривой титрования полизтиленамина видно, что ПАА-3 является монодисперсным полиоснованием. Полиаминоамиды с третичными аминогруппами в основной цепи получали методом межфазной поликонденсации олигоаминоамидов с дихлорангидридами себациновой или изофтальевой кислот. Полиэлектролитный характер ПАА-6 проявляется как в водном растворе, так и в растворе ДМФА (рис. 2). Полиосновность ПАА-6 подтверждается его хорошей растворимостью в HCl и образованием полихлоргидрата, содержание хлора в котором соответствуетmonoхлоргидрату (найдено Cl 6,3%; вычислено в расчете на одно звено полимера 6,0%). ПАА-6 образует про-

зрачные бесцветные пленки со следующими механическими свойствами: $\sigma=450 \text{ кГ/см}^2$, $\varepsilon=10\%$, $E=4600 \text{ кГ/см}^2$, $T_c=133-136^\circ$ (при толщине пленки 40 мкм). После 15 час. прогревания при 180° полимер начинает дест-

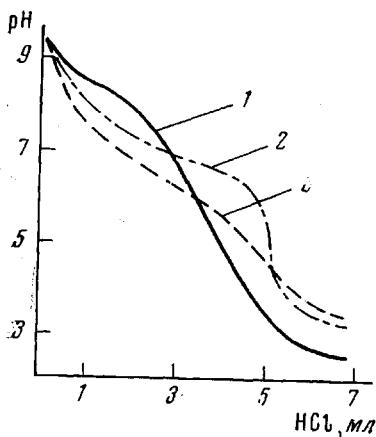


Рис. 1

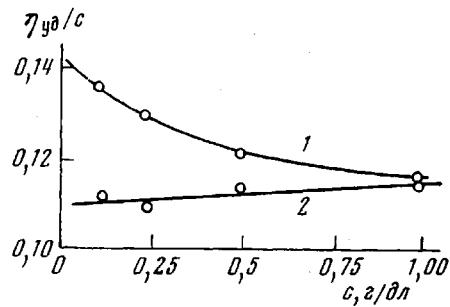


Рис. 2

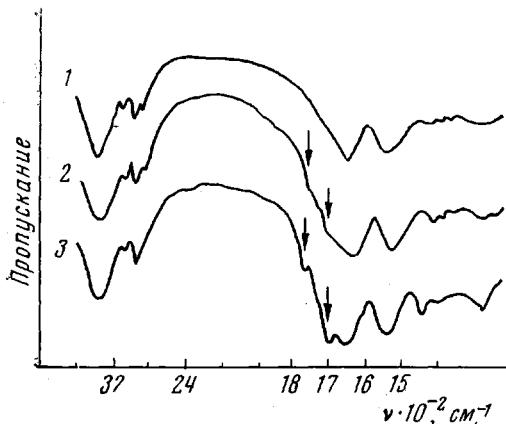


Рис. 3

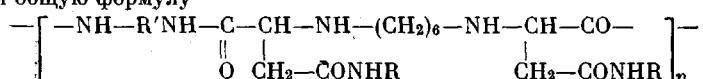
руктировать. Деструкция сопровождается разрывом макромолекулы за счет имидизации, что установлено спектроскопически и вискозиметрически (рис. 3).

Экспериментальная часть

Синтез и характеристики исходных диимидов бис-аспарагиновой кислоты и индивидуальных олигоаминоамидов описаны ранее [2, 6]. Товарные диамины перегоняли над щелочью: этилендиамин т. кип. 116–117° (лит. данные 117° [5]); гексаметилендиамин т. кип. 195–196° (лит. данные 196° [5]). Синтез дихлорангидридов осуществляли по способам [7].

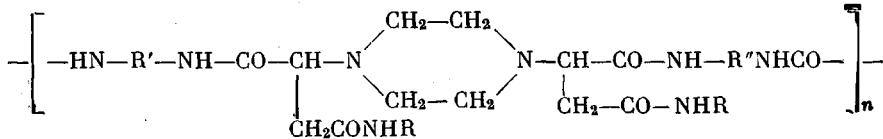
Миграционную сополимеризацию проводили в термостате в запаянных ампулах в атмосфере азота. Полимер высаждали в ацетон или воду и после промывки сушили при 60–70°. Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ного раствора в ДМФА или H_2SO_4 . ИК-спектры снимали в таблетке KBr на спектрофотометре «Нипон-Бунко» модель 301 в области призмы NaCl (имелись полосы поглощения при 2300, 1650 и 1550 cm^{-1} , характерные для вторичных аминоамидных групп; во всех случаях отсутствовали полосы поглощения при 1700 и 1770 cm^{-1} —C— в имидном цикле). Потен-

циометрическое титрование проводили на рН-метре ЛПУ-01 с датчиком ДЛ-01. Полимеры имели общую формулу



ПАА-1: R=C₆H₅; R'=(-CH₂-)₆; выход 95%; η_{пп}=0,24 дЛ/г; найдено 14,34% N, вычислено 14,50% N; ПАА-2: R=C₆H₅-; R'=(-CH₂-)₂; выход 68%; η_{пп}=0,10 дЛ/г; найдено 15,84% N, вычислено 16,09% N; ПАА-3: R=CH₃; R'=(-CH₂-)₆; выход 60%; η_{пп}=0,23 дЛ/г; найдено 18,03% N, вычислено 17,5% N.

Межфазную поликонденсацию олигоаминоамидов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот проводили в системе хлороформ — вода при концентрации реагентов 0,15—0,2 моль/л. Строение полученных полиаминоамидов представлено ниже



Полиаминоамид ПАА-4: R=C₆H₅; R'=(-CH₂-)₂; R''=(-CH₂-)₈; ПАА-5: R=C₆H₅; R'=(-CH₂-)₂; R''=m-C₆H₄; ПАА-6: R=CH₃; R'=(-CH₂-)₂; R''=m-C₆H₄. Полимеры после конденсации промывали водой и ацетоном и сушили при 60—80°. Выход — 60—70%, η_{пп}=0,14—0,42 дЛ/г. Содержание азота соответствовало рассчитанному. ПАА-4 растворим в ДМФА, формамиде, муравьиной кислоте и H₂SO₄; ПАА-5 в H₂SO₄; ПАА-6 — в ДМФА, воде и H₂SO₄.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Шереметева, В. А. Гусинская, Высокомолек. соед., 8, 732, 1966.
2. Т. В. Шереметева, Г. С. Шарифов, Е. Ф. Зазыкина, Авт. свид. 237877, 1968. Бюлл. изобретений, 1969, № 9.
3. Т. В. Шереметева, В. А. Гусинская, Т. В. Батракова, Труды XV научной конференции ИВС, 1968, т. 5.
4. Д. С. Жук, П. А. Гембцикский, В. А. Каргин, Успехи химии, 34, 12949, 1965.
5. Справочник химика, Госхимиздат, 1963, т. 2, стр. 582 и 878.
6. Т. В. Шереметева, Г. С. Шарифов, Е. Ф. Зазыкина, Т. А. Калинина, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1136.
7. Т. М. Фрунзе, Диссертация, 1963.

УДК 541.64:547.1'128

СШИВКА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СИММЕТРИЧНЫМ ДИВИНИЛТЕТРАЭТОКСИДИСИЛОКСАНОМ

Ю. А. Сангалов, И. И. Горбачевская, Л. В. Петровская

В литературе довольно подробно освещен вопрос о сополимеризации винильных мономеров с алкенилсиланами [1—7]. Из этих работ можно сделать вывод, что винилхлорид (ВХ) относится к числу мономеров, для которых установлена возможность сополимеризации с винилхлор- и винилаллоксисилянами [4, 5, 7].

О дивинил-(ДВС) и поливинилсилоxсах известно, что они могут сополимеризоваться с такими мономерами, как MMA, стирол, изопрен и др. [8, 9]. Сведения о сополимеризации винилхлорида с указанными соединениями в литературе отсутствуют.

Полагая, что реакционноспособность двойной связи кремнийорганических мономеров определяется заместителями у атома кремния и имея в виду вышеуказанную активность винилаллоксисилянов в реакции сополимеризации с ВХ, мы исследовали 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраэтоксидисилюксан (ДВС) в качестве сшивающего агента для поливинилхлорида (ПВХ).

Экспериментальная часть

ДВС синтезировали по методу [10]. После двухкратной перегонки в вакууме он имел т. кип. 119° (19 tor), n_D²⁵ 1,4100, d₄²⁵ 0,9616. Квалификация ВХ и растворителей, методики проведения сополимеризации, расчета относительных активностей мономе-