

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

УДК 541.64:542.954

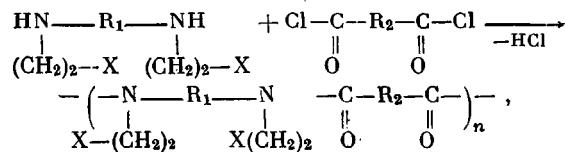
### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ

*С. Н. Харьков, Н. В. Кулагин, Л. И. Ворончихина,  
В. П. Кабанов*

Поликонденсацией в растворе и межфазной поликонденсациейmono- иди-N-замещенных производных гексаметилендиамина и *n*-фенилендиамина с дихлорангидридами адипиновой и терефталевой кислот получены N-замещенные алифатические, ароматические и арилалифатические полиамиды, содержащие в боковой цепи  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Показано, что степень N-замещения оказывает существенное влияние на структуру, растворимость и термические свойства алифатических и арилалифатических полиамидов. Природа замещающей группы играет второстепенную роль и влияет в основном на термостойкость N-замещенных полиамидов.

N-замещенные полиамиды, содержащие в боковой цепи гидроксильные, алcoxильные и карбоксильные группы, обладают рядом интересных свойств и поэтому находят широкое применение. Получают эти вещества полимераналогичными превращениями различных полиамидов с формальдегидом [1], окисью этилена [2], акриловой кислотой [3], акрилонитрилом [4] и т. д. Существенным недостатком этого метода является трудность регулирования степени замещения и невозможность получения полимеров со 100%-ным замещением. Указанные выше трудности можно избежать, применяя в качестве мономеров N-замещенные диамины. Этот метод был широко использован для синтеза N-алкилзамещенных полиамидов, свойства которых изучены довольно подробно [5-9]. В отличие от последних, о свойствах полностью N-замещенных полиамидов с функциональными группами известно очень мало, хотя в литературе имеется ряд работ, посвященных синтезу таких полиамидов [10-13].

В настоящей работе получены и исследованы некоторые свойства (растворимость, структура, термостойкость) N-замещенных алифатических, ароматических и арилалифатических полиамидов с 50 и 100%-ным замещением амидного водорода на цианэтильную и гидроксиэтильную группы. Полимеры такого строения получали низкотемпературной поликонденсацией соответствующих N-замещенных производных гексаметилендиамина и *n*-фенилендиамина с дихлорангидридами адипиновой и терефталевой кислот по схеме



где  $\text{R}_1 = -(\text{CH}_2)_6-$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_4-$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $\text{X} = \text{C} = \text{N}; \text{OH}$ .

**Свойства N-замещенных полиамидов**  

$$-\left[-N-(CH_2)_6-N-C(O)-R-C(O)-\right]_n-$$



Опыт, №	X	Y	R	Метод синтеза и используемый растворитель	Выход, %	$\eta_{уд}$	Растворимость **			
							вода	этанол	акетон	DMAA
1	Полигексаметиленадипамид			В растворе ( $CCl_4$ ) » ( $CHCl_3$ )	53 55	0,10 0,25	—	—	—	—
2	CN	H	$(CH_2)_4$	» (DMAA) » ( $CHCl_3$ )	34 50	0,05 0,13	+	+	—	***
3	C≡N	$(CH_2)_2CN$	$(CH_2)_4$	» (DMAA) » ( $CHCl_3$ )	15 90	0,03 0,10	+	—	+***	+
4	OH	H	$(CH_2)_4$	» (DMAA) » ( $CHCl_3$ )	94 50	0,03 0,10	+	+	—	+
5	OH	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_4$	» (DMAA) » ( $CHCl_3$ )	85 20	0,03 0,10	+	+	—	+
6	Полигексаметилентерефталамид			» ( $CCl_4$ ) » ( $CHCl_3$ )	80 93	0,12 0,27	—	—	—	—
7	CN	H	$n-C_6H_4$	Эмульсионный (диоксан — вода) Межфазный (бензол — вода)	62 27	0,32 0,66	—	—	—	+
				В растворе ( $CHCl_3$ )	92	0,14	—	—	—	+
8	CN	$(CH_2)_2CN$	$n-C_6H_4$	Эмульсионный (диоксан — вода) Межфазный (бензол — вода)	12 41	0,14 0,25	—	—	—	+
9	OH	H	$n-C_6H_4$	В растворе ( $CCl_4$ ) Межфазный (бензол — вода)	71 35	0,11 0,16	—	—	—	+
10	OH	$(CH_2)_2OH$	$n-C_6H_4$	В растворе ( $CHCl_3$ ) » (DMAA) Межфазный (бензол — вода)	39 40 25	0,10 0,12 0,14	—	—	—	+
11	Поли-n-фенилентерефталамид			В растворе (DMAA)	100	0,18	—	—	—	—
12	CN ***	H	$n-C_6H_4$	»	92	0,22	—	—	—	—
13	CN ***	$(CH_2)_2CN$	$n-C_6H_4$	»	60	0,21	—	—	—	—

\* Определяли вязкость 0,5-ногого раствора полимера в конц.  $H_2SO_4$ .

\*\* Все полимеры нерастворимы в диоксане; + растворим; — нерастворим.

\*\*\* Растворимы в хлороформе.

\*\*\*\* Полимеры на основе N-замещенных производных n-фенилендиамина.

Низкотемпературную поликонденсацию проводили межфазным способом, эмульсионным и в растворах в  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и N, N'-диметилацетамиде (DMAA). Результаты приведены в таблице, из которой видно, что способ синтеза оказывает большое влияние как на выход, так и вязкость полимеров. N-Замещенные полидипамиды целесообразно получать в растворе в хлороформе, тогда как полигексаметилентерефталамиды — межфазным или эмульсионным способом. Ароматические политефталамиды лучше синтезировать в растворе в DMAA, который оказался совершенно неприменим для синтеза алифатических и арилалифатических полiamидов. Эта особенность обусловлена, по-видимому, тем, что основность вторичных алифатических диаминов значительно выше основности вторичных ароматических диаминов и DMAA. Поэтому выделяющийся при поликонденсации HCl не связывается DMAA, а образует с алифатическими иминогруппами устойчивые соли, не способные к дальнейшему ацилированию.

Пониженная реакционная способность вторичных аминогрупп диаминов является серьезным препятствием для получения высокомолекулярных полiamидов, поскольку резко возрастает влияние на поликонденсацию побочных реакций. По этой причине удельные вязкости синтезированных ранее [6—12] N-замещенных полiamидов обычно не превышали 0,01—0,05. Наличие в молекуле диамина электроноакцепторных групп

к статье С. Н. Харькова и др.

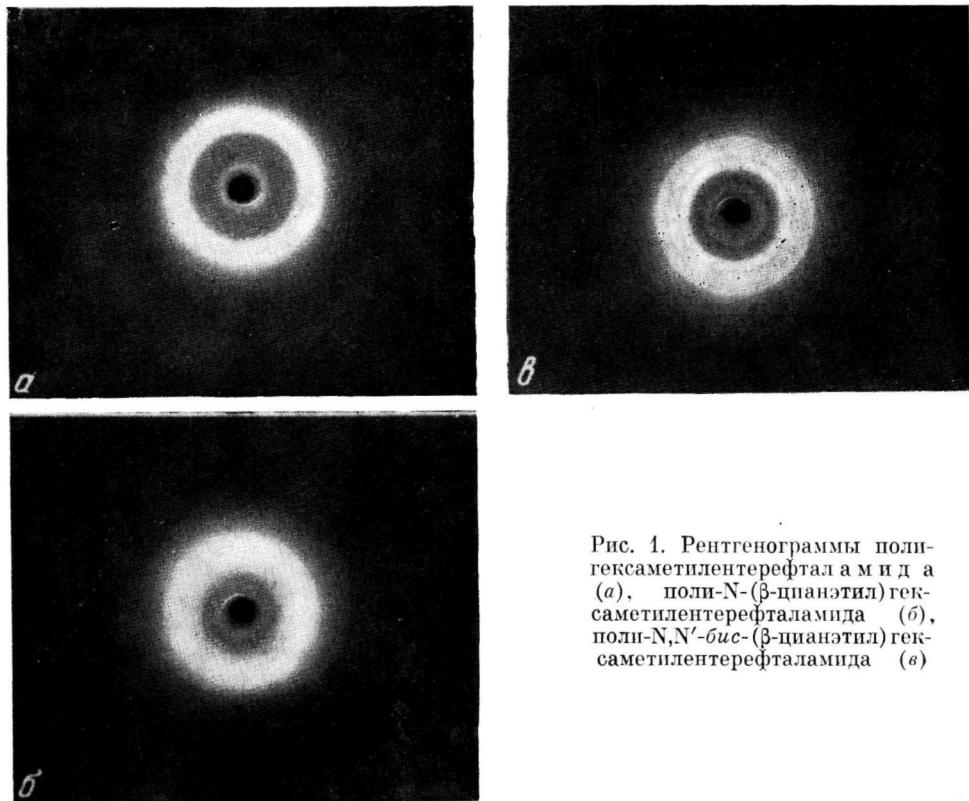


Рис. 1. Рентгенограммы полигексаметилентерефталамида (а), поли-N-(β-цианэтил)гексаметилентерефталамида (б), поли-N,N'-бис-(β-цианэтил)гексаметилентерефталамида (в)

(OH, CN, COOH) по соседству с иминогруппами еще больше понижает реакционную способность последних и затрудняет получение высокомолекулярных полимеров. Особенно сильное влияние на нуклеофильность иминогруппы оказывает карбоксильная группа, поэтому при взаимодействии N, N-бис-( $\beta$ -карбоксиэтил)гексаметилендиамина с хлорангидридами адициновой и терефталевой кислот получали лишь низкомолекулярные олигомеры. Справедливость этого подтверждает тот факт, что при использовании N-(6-карбоксигексил)гексаметилендиамина, у которого карбоксильная группа значительно удалена от иминогруппы, удалось получить высокомолекулярные N-карбоксилодержащие полиамиды [14]. В случае использования N-замещенных ароматических диаминов серьезные затруднения вызывает также заметная их неустойчивость. Так, N, N'-дигидроксиэтил-*n*-фенилендиамин разлагается уже при растворении, а N, N'-дикарбоксиэтил-*n*-фенилендиамин вообще не удалось выделить в чистом виде. Свой вклад в понижение вязкости N-замещенных полиамидов вносит и уменьшение влияния водородных связей, а также то обстоятельство, что эти полимеры очень трудно тщательно чистить и полностью удалить растворитель.

Исследование свойств синтезированных полиамидов и сравнение их с незамещенными полиамидаами показало, что замещение амидного водорода на цианэтильные и гидроксиэтильные группы приводит к резкому изменению многих свойств полимеров. Характер изменения свойств в основном соответствует закономерностям, которые наблюдали ранее [5, 6–8, 14] при изучении свойств N-алкилзамещенных полиамидов, однако имеется и ряд довольно существенных отличий. Так, например, резкое улучшение растворимости у N-замещенных полиамидов с группами CN и OH наблюдалось лишь в случае алифатических полиамидов. Как видно из таблицы, N-замещенные полиадипамиды хорошо растворимы в различных органических растворителях, при этом растворимость зависит как от степени замещения, так и от характера функциональной группы. Полиадипамиды, цианэтилированные на 50%, хорошо растворяются в этаноле, хлороформе и DMAA. С увеличением степени замещения амидного водорода до 100% появляется растворимость и в ацетоне. Несколько худшей растворимостью обладают полиадипамиды, содержащие гидроксиэтильные группы, в то же время 100%-ное N-замещение приводит к образованию водорастворимого полимера. В отличие от полигексаметиленадипамида замещение амидного водорода на группы CN и OH в полигексаметилентерефталамиде и поли-*n*-фенилентерефталамиде независимо от степени замещения не приводит к заметному улучшению растворимости. Это обстоятельство является несколько неожиданным, поскольку известно, что N-алкил- [9] и N-карбоксилзамещенные [14] политефталамиды хорошо растворимы в различных органических растворителях.

Изучение структуры арилалифатических и ароматических полиамидов методом рентгеноструктурного анализа показало, что N-замещение оказывает большое влияние на структуру полимеров, при этом для арилалифатических полиамидов степень замещения имеет принципиальное значение. Так, независимо от природы замещающей группы все полигексаметилентерефталамиды с 50%-ным N-замещением представляют собой аморфные вещества, тогда как при 100%-ном N-замещении образуются хорошо кристаллизующиеся полимеры (рис. 1). Хорошая кристаллизуемость полностью N-замещенных арилалифатических полиамидов с группами OH и CN представляется весьма интересным фактом, поскольку известно [9], что N-этилзамещенные политефталамиды, в отличие от N-метилзамещенных, являются аморфными веществами. N-Замещение в макромолекулах поли-*n*-фенилентерефталамида независимо от степени замещения приводит к полной аморфизации полимера.

Существенное влияние оказывает N-замещение и на термические свойства полиамидов. Замещение амидного водорода на группы CN и OH при-

водит к резкому понижению температур плавления полиамидов, что ранее [5–8] наблюдали и при введении алкильных групп. Так, полиадипамиды с группами CN и OH представляют собой пастообразные вещества или вязкие при комнатной температуре сиропы. Температуры размягчения N-замещенных политефталамидов поникаются до 90–180°. В отличие от N-алкилзамещенных полиамидов, обладающих хотя и пониженными, но вполне определенными температурами плавления [5–9], нам не удалось определить их ни визуально, ни с помощью ДТА, поскольку при нагревании синтезированные политефталамиды легко «спиваются», превращаясь в неплавкие и нерастворимые продукты.

Из рис. 2 видно, что N-замещение приводит к заметному понижению термостойкости полиамидов, при этом степень N-замещения и характер функциональной группы оказывают заметное влияние на термическую устойчивость арилалифатических политефталамидов. Наибольшей термостойкостью обладают полигексаметилентефталамиды с 50%-ным замещением амидного водорода на оксиэтильную группу, а наименьшей – N-замещенные полиамиды, содержащие 50% цианэтильных групп. Полиамиды со 100%-ным замещением амидного водорода занимают промежуточное положение.

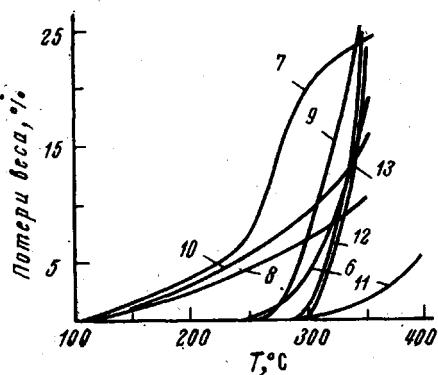
Рис. 2. Кривые ТГА политефталамидов. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

В отличие от арилалифатических полиамидов, заметное разложение которых начинается при 150–200°, ароматические N-цианзамещенные политефталамиды устойчивы до 300°, при этом степень замещения почти не играет роли. Резкая потеря веса, наблюдаемая при 300°, несомненно, обусловлена деструкцией цианэтильных групп.

**Получение мономеров.** N-замещенные диамины получали взаимодействием гексаметилендиамина и *n*-фенилендиамина с акрилонитрилом и окисью этилена по известным методикам [5–17]. Использовали вещества со следующими константами: N-(β-цианэтил)гексаметилендиамин – т. кип. 158–160°/1 тор,  $n_D^{20}$  1,4720 (лит. данные [15]: т. кип. 177°/2 тор,  $n_D^{20}$  1,4769); N,N'-бис-(β-цианэтил)гексаметилендиамин – т. кип. 225–230°/1 тор,  $n_D^{20}$  1,4746 (лит. данные [16]): т. кип. 232–238°/2 тор,  $n_D^{20}$  1,4753; N,N'-бис-(β-карбоксиэтил)гексаметилендиамин получали гидролизом соответствующего дицианзамещенного гексаметилендиамина в присутствии конц. HCl, т. пл. 190–191°; N-(β-гидроксиэтил)гексаметилендиамин – т. кип. 151–152°/3 тор,  $n_D^{25}$  1,4800; N,N'-бис-(β-гидроксиэтил)гексаметилендиамин – т. кип. 196–198°/3 тор, т. пл. 80–82° (лит. данные [17]: т. кип. 191°/3 тор, т. пл. 49°); N-(β-цианэтил)-*n*-фенилендиамин – т. пл. 134/135°; N,N'-бис-(β-цианэтил)-*n*-фенилендиамин – т. пл. 138–139° (лит. данные [5], т. пл. 135°).

Строение мономеров и их чистота подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

**Получение полимеров.** N-замещенные полиамиды получали низкотемпературной поликонденсацией в растворе DMAA, хлороформа и CCl<sub>4</sub>, а также межфазной поликонденсацией в системе бензол – вода по общизвестным методикам. При использовании в качестве растворителей CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>4</sub> для связывания выделяющегося хлористого водорода применяли триэтиламин. Поскольку растворимость солянокислого триэтиламина и N-замещенных полиадипамидов оказалась идентичной, то для их разделения была использована следующая методика. В колбу с мешалкой помещали диамин и триэтиламин в растворе хлороформа и добавляли эквимольное количество хлорангидрида адипиновой кислоты. Полученный 5%-ный раствор или суспензию полимера выливали в избыток эфира. Выпавший осадок полимера и солянокислого триэтиламина растворяли в этаноле и добавляли водный раствор аммиака до щелочной реакции. Этанол, аммиак и триэтиламин отгоняли на роторном испарителе. Полимер выделялся в виде густого масла, которое отделяли, промывали водой и сушили при пониженном давлении и температуре 50–60°.



Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на установке УРС-60 с использованием излучения  $Cu K\alpha$ , отфильтрованного никелевым фильтром. Образцы использовали в виде спрессованных на холду таблеток.

Для ТГА использовали дериватограф. Навески полимеров в виде порошков 0,2–0,3 г нагревали на воздухе при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступило в редакцию  
1 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 591 388, 1948.
2. H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby, E. R. Karlin, J. Polymer Sci., 15, 427, 1955.
3. О. Г. Пиковская, А. В. Власов, Л. П. Токарева, Б. А. Цейтлин, Л. И. Малахова, Текст. пром-сть, 1971, № 7, 59.
4. Франц. пат. 1 230 797, 1963.
5. B. S. Biggs, C. I. Frosch, R. H. Erikson, Industr. and Engng Chem., 38, 1016, 1946.
6. М. А. Аскarov, Диссертация, 1957.
7. А. Л. Клебанский, М. С. Вилесова, Химич. наука и пром-сть, 2, 59, 1957.
8. В. В. Коршак, Г. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 627.
9. V. E. Shashoua, W. M. Eareckson, J. Polymer Sci., 40, 343, 1959.
10. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленецкая, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, 139.
11. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Э. И. Хоффбауэр, Высокомолек. соед., 6, 1565, 1964.
12. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 1921, 1964.
13. E. G. Sutherland, Chem. Age, 76, 25, 1956.
14. М. А. Богданов, С. Н. Харьков, И. А. Спирина, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 7, 813, 1965.
15. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 34, 181, 1964.
16. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 32, 2314, 1962.
17. S. Rhodiocetate, Neth. Appl., 6, 107, 1966.