

УДК 541(64+127)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ  
И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОБУТАДИЕНАМИДОДИАМИНА

Морозов Ю. Л., Княжанский С. Л., Захаров Н. Д.,  
Федюкин Д. Л.

Исследовано влияние температуры, соотношения реагирующих веществ, полноты отвода воды из зоны реакции на кинетику поликонденсации олигобутадиена с концевыми карбоксильными группами и гексаметилендиамина при значительном избытке аминогрупп в исходной смеси. Исследована зависимость от температуры вязкости олигобутадиена с концевыми карбоксильными группами и олигобутадиенамида диамина. Химическое строение последнего подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Олигомеры с концевыми аминогруппами могут быть использованы для синтеза линейных и спиральных полимеров, обладающих комплексом ценных физико-механических свойств [1–3]. Методы получения олигодиаминов, в частности олигодиендиаминов, основаны, как правило, на химическом превращении уже имеющихся в олигомере функциональных групп.

Восстановлением олигоизопренидинитрила  $\text{LiAlH}_4$  получен олигоизопренидиамин [4]. Олигодиендиамины получают обработкой этилен- или пропиленнимином олигодиентиолов — продуктов деструкции под действием  $\text{LiAlH}_4$  сopolимеров диенов с серой [5]. Взаимодействием  $N,N$ -замещенных алканоламинов с предварительно синтезированными макродиизоцианатами получены олигodiены с концевыми третичными аминогруппами [6]. Методом анионной полимеризации с применением в качестве обрывателей «живых цепей» веществ, содержащих две функциональные группы, одна из которых аминогруппа, синтезированы олигodiены с концевыми ароматическими аминогруппами [7]. Нами предложен способ получения олигодиендиаминов с концевыми алифатическими первичными аминогруппами, основанный на взаимодействии  $\alpha$ ,  $\omega$ -олигодиендикарбоновых кислот с алифатическими диаминами [8].

Отличительными особенностями процесса поликонденсации, лежащего в основе синтеза олигодиендиамина, являются использование в качестве одного из исходных продуктов олигodiена, а также проведение реакции в присутствии большого избытка низкомолекулярного диамина с целью сведения к минимуму реакций роста цепей, приводящих к увеличению молекулярной массы продукта реакции.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния различных факторов на кинетику образования олигобутадиенамида диамина (I) и изучению его химического строения и некоторых физико-химических свойств.

Для получения I использовали олигобутадиен с концевыми карбоксильными группами (II), синтезированный с применением в качестве инициатора процесса полимеризации  $\gamma,\gamma'$ -азо-бис-( $\gamma$ -цианвалериановой кислоты). Эбулиоскопическая мол. масса исходного олигомера равна 3180. Содержание карбоксильных групп в олигомере 2,9%. Рассчитанная по этим данным среднечисленная функциональность  $F=2,05$ . Вязкость олигобутадиена II с концевыми карбоксильными группами при  $25^\circ$  составляет 220 пас. Из алифатических диаминов был выбран гексаметилендиамин марки ч., который перед употреблением перегоняли в вакууме.

Синтез I осуществляли в четырехгорной колбе, снабженной механической мешалкой, газовводной трубкой, насадкой Дина — Старка с обратным холодильником и термометром. К расплавленному гексаметилендиамину прибавляли при перемешивании II, предварительно нагретую до  $60^\circ$ , температуру реакционной смеси повышали

до 180° и выдерживали 4 часа при перемешивании и пропускании азота через массу со скоростью 2—3 л/час.

Выделение продукта реакции из реакционной смеси производили путем отгонки в вакууме не вступившего в реакцию гексаметилендиамина. Перед определением содержания концевых функциональных групп образцы I подвергали дополнительной очистке путем вакуумирования тонкого слоя олигомера при 150° в течение 1,5 часа.

Содержание амино- и карбоксильных групп в олигомерах определяли потенциометрическим титрованием растворенных в хлороформе образцов соответственно 0,1 н. раствором  $\text{HClO}_4$  в метилэтилкетоне и 0,1 н. растворами КОН или  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  в изопропиловом спирте.

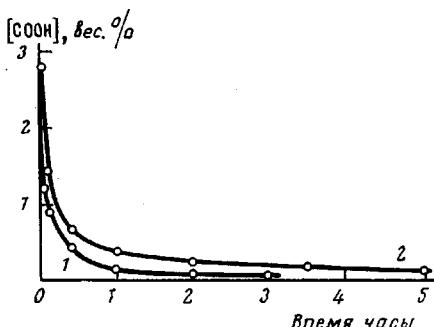


Рис. 1

Рис. 1. Влияние отвода воды из зоны реакции на длительность процесса синтеза I:

1 — в присутствии безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (10 г на 100 г смеси), 2 — в отсутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $[\text{NH}_2]:[\text{COOH}] = 3$

Рис. 2. Зависимость молекулярной массы I от мольного соотношения исходных веществ; пунктиром обозначено минимальное значение молекулярной массы, рассчитанное в предположении отсутствия реакций роста цепей

Рис. 3. Уменьшение содержания карбоксильных групп в реакции синтеза I: 1 — 151, 2 — 160, 3 — 173, 4 — 185°

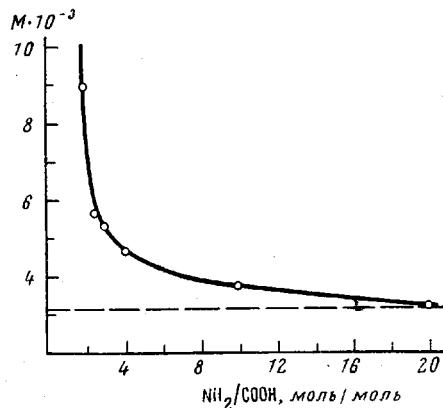


Рис. 2

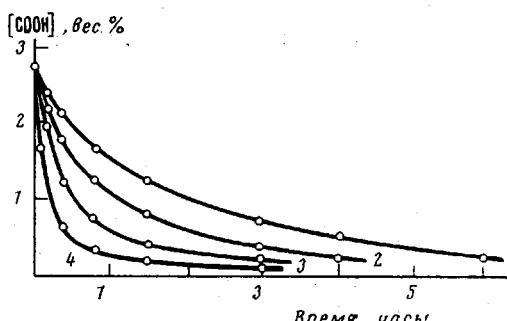


Рис. 3

При изучении кинетики процесса синтеза I смешение исходных веществ производили при выбранной температуре реакции. О степени конверсии исходных веществ судили по содержанию карбоксильных групп в реакционной смеси. Образование солевых связей между амино- и карбоксильными группами не препятствует определению последних, поскольку в процессе титрования происходит вытеснение амина из его соли более сильным основанием. Амидные группы в условиях титрования устойчивы [9]. Предварительно была установлена возможность определения карбоксильных групп в присутствии значительных избытков амина.

Было исследовано влияние полноты отвода воды из зоны реакции, соотношения реагирующих веществ и температуры на кинетику поликонденсационного процесса синтеза I и его молекулярную массу.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода карбоксильных групп в процессе получения I при 185° в присутствии и в отсутствие в реакционной смеси безводного сульфата натрия. Как видно из рис. 1, более полный отвод воды, обеспечиваемый наличием в смеси осушителя, способствует сокращению длительности реакции почти в 2 раза. Конверсия 95% в присутствии сульфата натрия достигается за 2,5 часа, а в его отсутствие — за 5 часов.

Из представленной на рис. 2 зависимости следует, что практически полное исключение реакций роста цепи в исследуемом поликонденсационном процессе может быть достигнуто при избытках аминогрупп больших 20-кратного.

Зависимость скорости реакции от температуры изучали в температурном интервале 151–185° при соотношении  $[NH_2] : [COOH] = 3 : 1$  в присутствии безводного  $Na_2SO_4$ . Полученные кинетические кривые расхода карбоксильных групп в реакции синтеза I (рис. 3) удовлетворительно обрабатываются с помощью уравнения второго порядка. Некоторое отклонение наблюдается для низких температур исследованного интервала. Определенная по полученным данным энергия активации реакции составляет

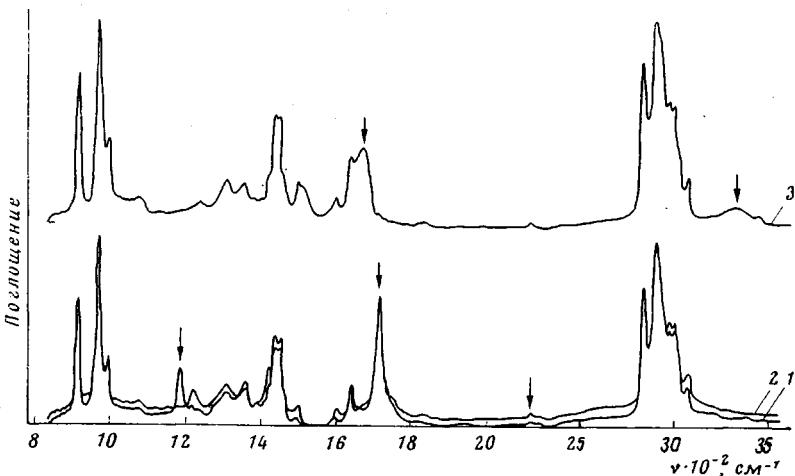
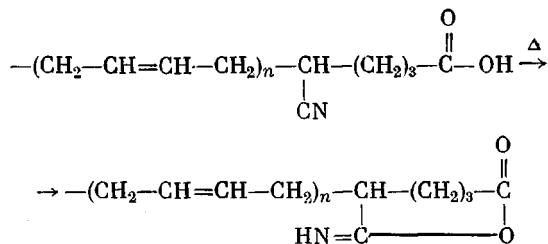


Рис. 4. ИК-спектры: 1 — II после термостатирования при 190° в течение 6 час.; 2 — II до термостатирования; 3 — I

24,7 ккал/моль. Температурный коэффициент реакции близок к двум и несколько понижается с повышением температуры. Аналогичные зависимости скорости реакции от температуры наблюдаются в случае полиамидирирования с участием низкомолекулярных дикарбоновых кислот и диаминов [10].

Так как синтез I проводили в инертной среде при температурах, близких к 200°, то возникает вопрос о термической устойчивости олигомеров в этих условиях. Исследование термостабильности олигомеров важно еще и потому, что побочные реакции концевых функциональных групп и процессы деструкции диеновых цепей, как правило, имеющие место при высоких температурах, могут изменить функциональность продукта реакции. Последнее же приводит к ухудшению физико-механических свойств получаемых на его основе полимеров [11]. При прогревании II в запаянной ампуле при 190° в течение 6 час. были обнаружены следующие явления: содержание карбоксильных групп уменьшилось от 2,9 до 1,4%; характеристическая вязкость олигомера в хлороформе до и после прогревания не изменилась. В ИК-спектре (рис. 4) наблюдается уменьшение интенсивности полосы  $2240\text{ см}^{-1}$ , соответствующей нитрильной группе, и появление новой полосы  $1185\text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям сложноэфирной группы. Полоса  $1715\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая карбонилу карбоксильной группы, не изменяет своей интенсивности и положения в спектре. Последнее наряду с фактом уменьшения содержания карбоксильных групп указывает на участие в химическом превращении гидроксила карбоксильной группы. Таким образом, сущность процесса, происходящего при термической обработке II, может быть передана следующей схемой:



При синтезе I эта реакция не имеет места из-за мгновенного связывания карбоксильных групп аминогруппами с образованием солевых связей.

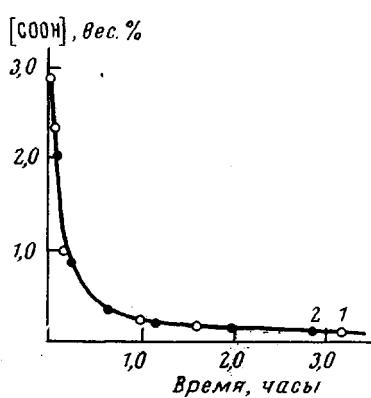


Рис. 5

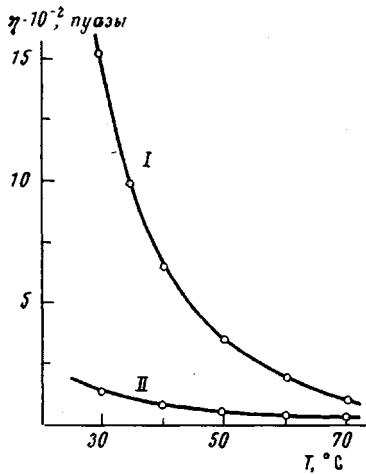


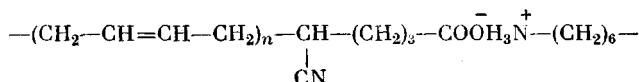
Рис. 6

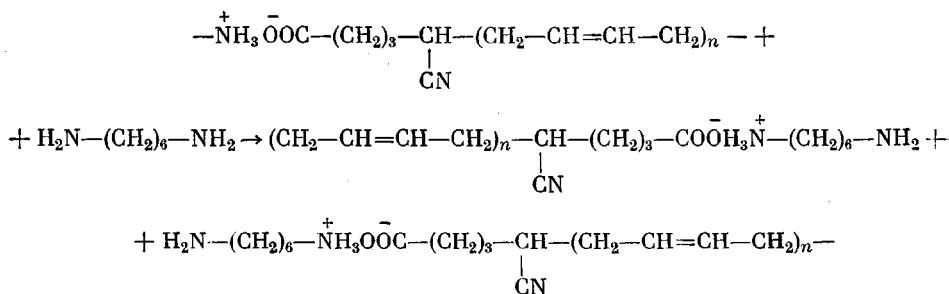
Рис. 5. Влияние соотношения исходных веществ на расходование карбоксильных групп в реакции синтеза I:  $[\text{NH}_2] : [\text{COOH}] = 10 : 1$  (1) и  $1 : 1$  (2)

Рис. 6. Зависимость вязкости олигодиенов I, II от температуры; I получен при соотношении  $[\text{NH}_2] : [\text{COOH}] = 10:1$

На рис. 5 представлены кинетические кривые расхода карбоксильных групп в процессе синтеза I, полученные при различных соотношениях  $[\text{NH}_2] : [\text{COOH}]$  в исходной смеси и температуре 185°. Полное совпадение кинетических кривых, полученных для 10-кратного мольного избытка аминогрупп и эквивалентного соотношения исходных веществ (такие же кривые получены и для других избытков аминогрупп из этого интервала) свидетельствует о независимости скорости реакции от соотношения исходных веществ.

Этот факт следует, по-видимому, объяснить мгновенным образованием полимерной соли гексаметилендиамина и II на первой стадии процесса. Содержание солевых групп в начальный период реакции является величиной практически постоянной при любых из исследуемого интервала избытках аминогрупп, так как оно равно начальному мольному содержанию карбоксильных групп в смеси. Вторая, медленная стадия процесса заключается в превращении образовавшихся солевых связей в амидные. Не вступивший в реакцию солеобразования свободный гексаметилендиамин не оказывает при этом влияния на скорость второй стадии, так как возможное взаимодействие аминогрупп с солевыми группами по схеме

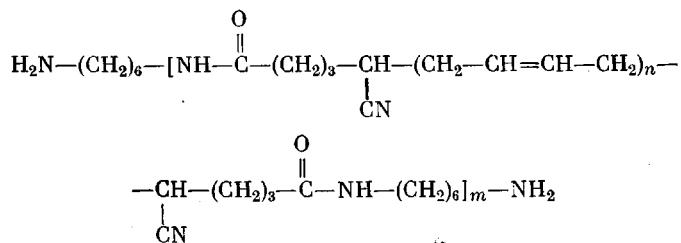




приводит лишь к изменению молекулярной массы полимерной соли при сохранении постоянства концентрации солевых связей. К такому же результату должны приводить и реакции аминолиза [9].

Полимерные соли гексаметилендиамина с II были получены при 60° и отношениях  $[\text{NH}_2]:[\text{COOH}] = 1:1$  и 2:1. После выделения солей пересаждением из хлороформа в спирт характеристические вязкости в хлороформе составляли 0,19 и 0,06 дл/г соответственно. Порядок смешения исходных веществ при получении полимерной соли не влияет на молекулярную массу I. В случае прибавления гексаметилендиамина к II наблюдается прохождение вязкости реакционной смеси через максимум, связанное, по-видимому, с образованием полимерной соли большой молекулярной массы. При обратном порядке смешения исходных веществ изменения вязкости не наблюдается, поскольку в этом случае исключается эквивалентное соотношение функциональных групп.

Химическое строение I подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре I (рис. 4) обнаружена характеристическая полоса поглощения  $1670 \text{ cm}^{-1}$ , которую следует отнести к полосе амид I. Наличие в спектре I этой полосы и отсутствие полосы  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , найденной в спектре II и относящейся к карбонилу карбоксильной группы, является подтверждением расхода карбоксильных групп и образования амидных групп в процессе синтеза I. Строение I можно представить следующей формулой:



Полосу поглощения  $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$  следует отнести к колебаниям концевых аминогрупп I. Форма такой полосы указывает на ассоциацию этих групп в олигомере.

Присоединение к концам молекулы II двух молекул гексаметилендиамина в процессе синтеза приводит к олигомеру, содержащему концевые полярные блоки, образованные амидными и аминогруппами. Такое строение I оказывается на зависимости его вязкости от температуры. Как видно из рис. 6, вязкость I резко уменьшается с повышением температуры в интервале 30–70°, в то время как вязкость II в этом же температурном интервале изменяется мало. Данное явление объясняется наличием прочных межмолекулярных связей между полярными концевыми блоками I, разрушающихся под воздействием температуры. В качестве таких связей могут выступать водородные связи между амидными и аминогруппами олигомера. По полученным данным были определены теплоты активации вязкого течения, оказавшиеся равными 8,6 и 14,1 ккал/моль для II и I соот-

ветственно. Сравнение значений теплот активации вязкого течения исходного олигомера и продукта реакции позволяет оценить вклад концевых полярных блоков I в общее межмолекулярное взаимодействие олигомерных цепей.

Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию  
2 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Kallert*, J. Inst. Ruber Industr., 2, 26, 1968.
  2. *Ю. Н. Поляков, И. Б. Белов*, Пласт. массы, 1972, № 7, 61.
  3. Японск. пат. 42639, 1972.
  4. *Ф. Р. Грищенко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова*, Высокомолек. соед., А14, 1273, 1972; *Ф. Р. Грищенко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко*, Авт. свид. 269484, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 5.
  5. Пат. США 3388107, РЖХим, 1973, 19C336П.
  6. *И. К. Григорьянц, Х. Н. Москвинос, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Н. А. Кризовщев, Р. В. Серебрякова, Г. И. Шкарина, Л. В. Насибуллина*, Авт. свид. 328128, 1972; РЖХим, 1972, ЗС429П.
  7. *P. Rempp, M. H. Loucheux*. Bull. Soc. chim. France, 1958, 1497.
  8. *Д. Л. Федюкин, С. Л. Княжанский, Ю. Л. Морозов*, Авт. свид. 323412, 1969; Бюлл. изобретений, 1972, № 1.
  9. *В. В. Коршак*, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
  10. *Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак*, Докл. АН СССР, 64, 353, 1949.
  11. *В. И. Валуев, Ф. Б. Новоселов, Р. А. Шляхтер*, Каучук и резина, 1974, № 12, 3.
-