

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 6

УДК 541.64:542.954

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОЦЕПНЫХ
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕАМИДИРОВАНИЯ

Зильберман Е. Н., Радина И. А., Спасская Р. И.

Исследованы полимераналогичные превращения полиакриловой и полиметакриловой кислот под действием низкомолекулярных незамещенных и замещенных у азота амидов, а также полиакриламида и полиметакриламида под действием низкомолекулярных карбоновых кислот в интервале температур 120–220°. Из поликислот и N,N-дизамещенных амидов образуются полимеры, содержащие карбоксильные и N,N-дизамещенные амидные группы. В остальных случаях переамидирование сопровождается имидизацией.

Недавно [1] был предложен двухстадийный способ превращения полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот в N,N-дизамещенные амиды этих кислот. Согласно [1], вначале ПАК и ПМАК обрабатывают N,N'-карбонилдиимиазолом, а затем полученный продукт реакции — низкомолекулярными вторичными аминами. Мы предположили, что амидирование поликислот может быть осуществлено путем непосредственной их обработки амидами. Эта реакция (переамидирование) играет важную роль при синтезе гетероцепных полиамидов как поликонденсацией, так и полимеризацией с раскрытием циклов [2, 3]. Для химической модификации карбоцепных полимеров реакцию переамидирования ранее не применяли.

В настоящей работе изучено взаимодействие ПАК и ПМАК с N,N-диметилацетамидом (ДМАА), ацетамидом и бензамидом, а также полиакриламида (ПАА) и полиметакриламида (ПМАА) с уксусной, масляной и бензойной кислотами.

Исходные ПАК ($[\eta]=1,20$ и $2,13 \text{ дL/g}$ *) и ПМАК ($[\eta]=1,65 \text{ дL/g}$) получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в толуоле по методике [4]. ПАА ($[\eta]=1,90 \text{ дL/g}$) и ПМАА ($[\eta]=1,22 \text{ дL/g}$) синтезировали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в этаноле по методике [5]. Ацетамид и бензамид перекристаллизовывали из этилацетата, бензойной кислоты — из водно-спиртовой смеси. ДМАА сушили щелочью и перегоняли в вакууме. Уксусную и масляную кислоты сушили свежепрокаленным сульфатом натрия и перегоняли. Все использованные в работе низкомолекулярные реагенты были хроматографически чисты и имели константы, совпадающие с приведенными в литературе.

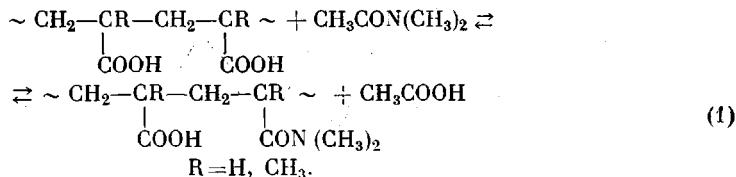
1–3 г полимера и заданное количество низкомолекулярного соединения в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и помещенной в силиконовую баню, нагревали в течение 0,5–10 час. Реакционные смеси при температурах опытов были гомогенными. После охлаждения продукты реакции в случае взаимодействия ПАК и ПМАК с незамещенными амидами и ПАА с карбоновыми кислотами промывали ацетоном до полного удаления низкомолекулярных соединений, которое контролировали хроматографически. Реакционные смеси, полученные при взаимодействии ПАК или ПМАК с ДМАА, разбавляли ацетоном, и полимер осаждали водой. Модифицированные полимеры сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Низкомолекулярные продукты реакции анализировали хроматографически, как описано в работе [6].

* $[\eta]$ определяли в 0,1 н. NaOH при 20°.

В модифицированных полимерах определяли суммарное содержание карбоксильных и имидных групп (в расчете на звенья кислоты), для чего навеску вещества растворяли в 0,1 н. NaOH, выдерживали 20 час при комнатной температуре (в этих условиях имидные группы гидролизуются [7], а амидные устойчивы) и проводили обратное потенциометрическое титрование. Исходя из этих данных и анализа на азот (по Кельдалю), рассчитывали содержание звеньев с карбоксильными, амидными и имидными группами.

ИК-спектры полимеров в виде таблеток с KBr (концентрация 1—3%) снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-20.

Взаимодействие поликислот с ДМАА. Реакцию проводили при 200° и различных мольных соотношениях реагентов в отсутствие растворителей. Полученные полимеры по растворимости отличались от исходных поликислот: они не растворялись в воде, но хорошо растворялись в органических растворителях — ацетоне, этиленгликоле, уксусной кислоте, пиридине. Значения $[\eta]$ модифицированных полимеров были несколько ниже, чем у соответствующих поликислот. Так, $[\eta]$ продукта взаимодействия ПАК ($[\eta]=2,13 \text{ дл/г}$) с ДМАА (7,4% азота) составила 1,70 дл/г , а продукта взаимодействия ПМАК с ДМАА (2,0% азота) — 1,42 дл/г . В ИК-спектре продукта взаимодействия (2 часа) ПАК с ДМАА сохранились полосы 1740 и 1250 см^{-1} , характерные для $\nu_{\text{C=O}}$ карбоновых кислот (рис. 1), и появилась полоса 1653 см^{-1} , характерная для N,N-диалкиламидов. Полученная реакционная смесь содержала уксусную кислоту. Следовательно, в вышеуказанных условиях происходило переамидирование, и схему взаимодействия поликислот с ДМАА можно представить следующим образом:



Представляют интерес данные по изучению влияния соотношения между реагентами на состав модифицированных полимеров. Из ПАК с эквимольным количеством ДМАА в течение 3 час. получен полимер, содержащий 4,5% азота, что соответствует 25%-ной степени превращения исходной поликислоты. При 2—10-кратных избытках ДМАА за то же время в ПАК вводится 7—8% азота, что соответствует 42—46%-ной степени ее превращения. При увеличении длительности реакции содержание азота в полимере не возрастало. Таким образом, в отличие от переамидирования низкомолекулярных соединений [6] в реакции с участием полимеров при увеличении избытка амида не наблюдается повышения степени превращения. По-видимому, предельная степень превращения ПАК обусловлена не только обратимостью реакции, но и специфическим эффектом цепи. По мере протекания реакции в полимере увеличивается доля карбоксильных групп, в соседстве с которыми расположены объемистые N,N-диметиламидные группы, что, вероятно, приводит к определенной изоляции не-прореагировавших карбоксильных групп. Взаимодействие этих групп с реагентом, молекулы которого занимают в пространстве сравнительно большой объем, стерически затруднено.

При переходе от ПАК к ПМАК при прочих равных условиях скорость амидирования понижается. При мольном соотношении ПМАК:ДМАА = 1 : 2 в течение 4 час. (200°) в исходный полимер вводится только около 2,5% азота, что соответствует 20%-ной степени превращения ПМАК. Это можно объяснить появлением дополнительных стерических препятствий.

Взаимодействие поликислот с незамещенными амидами. Амидирование поликислот 2—10-кратными избытками ацетамида проводили при 160—200°. Как видно из рис. 2, вначале введение азота в ПАК протекает легко.

При этом модифицированные полимеры, содержащие до 8% азота, еще частично растворимы в воде. В дальнейшем амидирование резко замедляется и вскоре прекращается. Полимер быстро теряет растворимость в воде и таких органических растворителях, как ацетон, этиленгликоль, уксусная кислота, изопропиловый спирт, бензол. Предельное содержание азота мало зависело от избытка реагента. Из ПАК и ацетамида получены полимеры, максимальное содержание азота в которых составляло 11–12% (200°). Температурная зависимость предельного содержания азота также была незначительной (при 180° и мольном соотношении реагентов 1:2 за 2 и 3 часа получены полимеры, содержащие 11,0 и 11,5% азота соот-

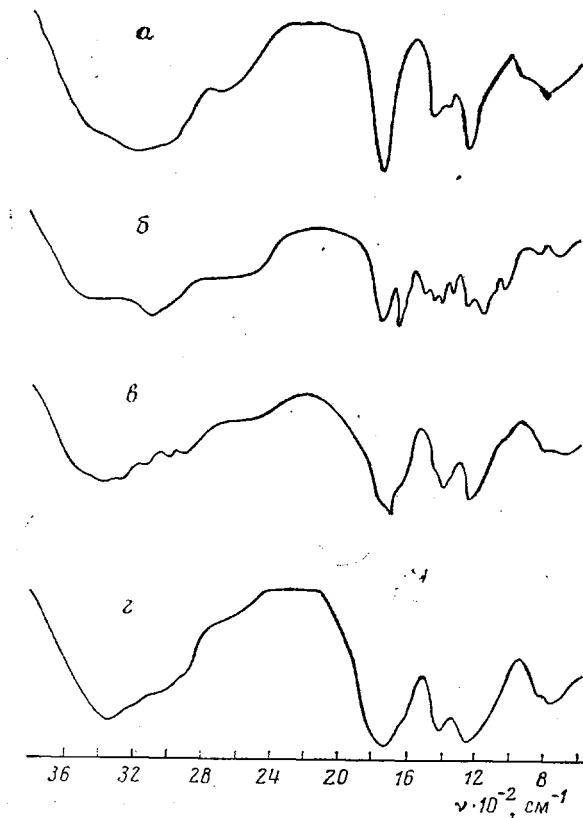


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поликарболовой кислоты (a) и продуктов ее взаимодействия с DMAA (b) и с ацетамидом в течение 0,5 (c) и 4 час. (d) при мольном соотношении реагентов 1:2 и 200°

Рис. 2. Взаимодействие поликарболовой кислоты с ацетамидом (1:2): 1 – 160, 2 – 200°

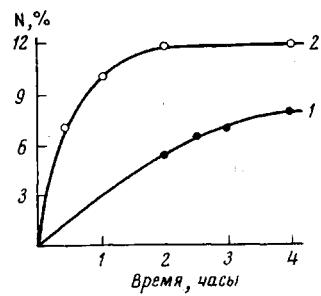
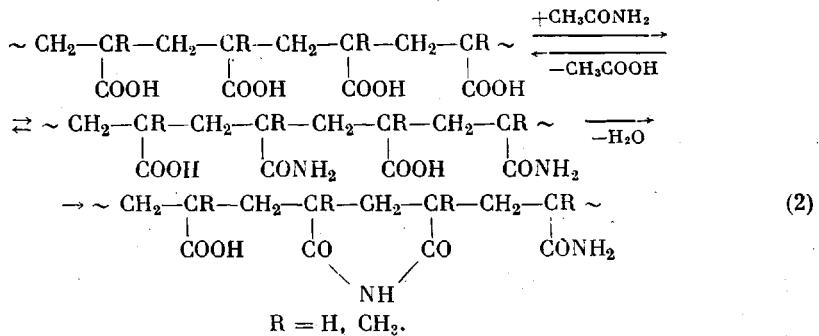


Рис. 2

ветственно). ПМАК и в этом случае оказалась значительно менее реакционноспособной, чем ПАК. Из ПМАК и ацетамида (1:2) при 200° в течение 4 час. получен полимер с содержанием азота 8%. Амидирование ПАК и ПМАК сопровождалось образованием уксусной кислоты. Амиак в реакционной смеси не обнаружен. Полимеры, полученные из ПАК с $[\eta]=1,20 \text{ дL/g}$ и ацетамида, имели $[\eta]=1,12-1,20 \text{ дL/g}$, а полимеры, полученные из ПМАК и ацетамида — 1,24–1,36 дL/g. Было обращено внимание на то, что в отличие от полимеров, полученных при действии на поликислоты DMAA, полимеры, образующиеся в реакции с незамещенными амидами, по мере возрастания степени замещения (особенно после введения 8% азота) становятся все более хрупкими.

Мы предположили, что амидирование незамещенными амидами начинается так же, как и N,N-дизамещенным амидом по схеме (1). Однако в данном случае образующиеся амидные группы реагируют с соседними карбоксильными группами [8, 9] с образованием глутаримидных колец.



Для подтверждения предложенной схемы (2) амидирования мы рассмотрели ИК-спектры модифицированных полимеров и изучили кинетические закономерности амидирования. Из сравнения ИК-спектров (рис. 1)

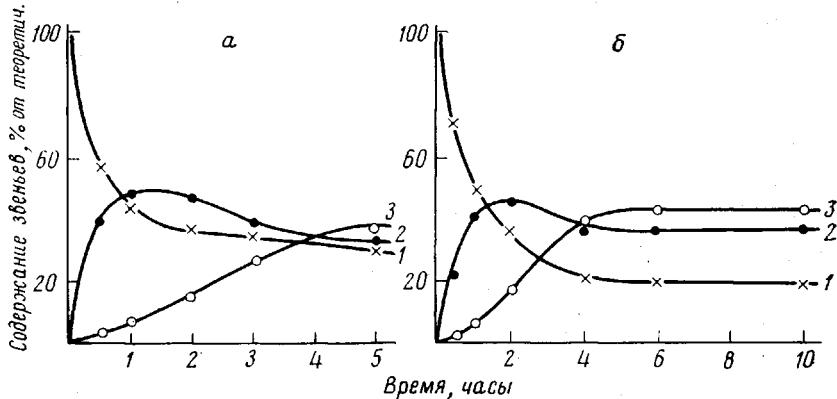


Рис. 3. Взаимодействие полиакриловой кислоты с ацетамидом (а – 1:5, б – 1:10) при 190°: 1 – звенья акриловой кислоты, 2 – акриламида, 3 – имидные звенья

исходной ПАК и продуктов ее взаимодействия с ацетамидом при 200° видно, что уже в продукте получасового синтеза появляется сильное поглощение в области 1680 см^{-1} , характерное для $\text{v}_{\text{с=о}}$ первичных амидов, и плечо в области 1650 см^{-1} , характерное для деформационных колебаний NH_2 -группы, а также сохраняются полосы 1740 и 1250 см^{-1} , присущие исходной ПАК. В спектре продукта четырехчасового синтеза отдельных полос в области 1640 – 1750 см^{-1} не наблюдается. Вместо этого имеется одна широкая полоса, охватывающая весь интервал. Это можно объяснить снижением содержания амидных и карбоксильных групп (и, следовательно, уменьшением интенсивности соответствующих полос) и появлением шестичленных имидных циклов, связанных между собой метиленовыми мостиками; валентные колебания этих циклов находятся в той же области [8, 9].

В серии опытов, результаты которых приведены в табл. 1 и на рис. 3, достигнутая степень превращения карбоксильных групп в ПАК была равна 70–80% при содержании имидных звеньев 37–43% от теоретического. При этом содержание звеньев акриловой кислоты с течением времени снижается, достигая постоянного значения, количество звеньев акриламида проходит через максимум, а кривая изменения содержания имидных звеньев имеет S-образный характер, что свойственно реакциям, протекающим с образованием промежуточных продуктов, и подтверждает схему (2).

Таблица 1

Взаимодействие поликарболовой кислоты с ацетамидом при 190°

Время, часы	N, вес. %	—COOH- и —CONHCO- группы в расчете на —CH ₂ CH—, вес. % COOH	Состав полимера, мол. %		
			—CH ₂ CH— COOH	—CH ₂ CH— CONH ₂	—CH ₂ CHCH ₂ CH— CO NH CO
Мольное соотношение 1:5					
0,5	8,19	59,0	57,5	40,4	2,1
1	10,32	48,7	45,7	50,1	4,2
2	10,97	46,3	40,6	51,2	8,2
3	10,35	51,1	41,1	43,5	15,4
4	10,85	47,9	39,4	47,9	12,7
5	10,50	51,8	36,9	39,5	23,6
Мольное соотношение 1:10					
0,5	4,49	77,3	76,9	22,8	0,3
1	9,08	54,9	52,2	43,9	3,9
2	10,92	46,8	40,4	50,4	9,2
4	12,05	44,4	26,6	47,2	26,2
6	12,17	44,0	25,2	47,5	27,3
10	12,28	43,5	24,4	47,9	27,7

Таким образом, амидирование поликислот незамещенными амидами в отличие от амидирования низкомолекулярных кислот и амидирования по схеме (1) практически не является обратимой реакцией. Поэтому предельное содержание азота в продуктах амидирования поликислот ацетамидом связано не столько со стерическими факторами, сколько со вторичными превращениями образующихся амидных групп. (Очевидно, данная интерпретация нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении.) Накоплением глутаримидных колец в макромолекулах обусловлено и резкое изменение свойств полимеров в ходе реакции.

Использование для амидирования ПАК бензамида вместо ацетамида не оказалось заметного влияния на состав модифицированного полимера. При взаимодействии ПАК с бензамидом (1:5) при 220° в течение 10 час. получен полимер, содержащий 12,3% азота и 43,5% карбоксильных и имидных групп (в расчете на звенья акриловой кислоты). Это соответствует степени превращения COOH-групп 80,9% и содержанию имидных звеньев 43,4% от теоретич.

Взаимодействие карбоцепных полiamидов с карбоновыми кислотами. В первую очередь изучены полимераналогичные превращения при взаимодействии ПАА с уксусной кислотой в мольном отношении 1:10 при кипении реакционной смеси (117°). Полученные при этом полимеры по внешнему виду и свойствам (по мере увеличения продолжительности взаимодействия растворимость полимеров в воде понижалась) аналогичны полимерам, полученным при взаимодействии ПАК с ацетамидом, что связано с появлением имидных звеньев вследствие взаимодействия амидных и появляющихся в ходе реакции соседних карбоксильных групп. Значения $[\eta]$ продуктов взаимодействия ПАА с уксусной кислотой составляли 1,95–2,35 дL/g. Наряду с ацетамидом в реакционной массе найден аммонийный азот, образование которого можно объяснить внутримолекулярным взаимодействием двух соседних амидных групп. Однако вклад этой реакции в имидизацию, очевидно, невелик, так как в ПАА, прогретом 5 час. при значительно более высокой температуре, чем в рассматриваемых опытах (200°), найдено только 12,6 вес. % имидных звеньев. На основании данных анализов был рассчитан состав полимеров. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, даже в 10-часовом синтезе степень превращения исходного полимера невелика. Это объясняется тем, что при сравнительно

Таблица 2

Взаимодействие полиамидов с карбоновыми кислотами

Реагенты	T, °C	Время, часы	N, вес. %	—COOH- и —CONHCO— группы в расчете на —CH ₂ CR— COOH вес. %	Состав полимера *		
					—CH ₂ CR— CONH ₂	—CH ₂ CR— COOH	—CH ₂ CRCH ₂ CR— CO CO NH
ПАА+уксусная кислота (1:10)	117	1	17,95	8,8	91,0/91,1	8,8/8,7	0,2/0,2
		2	17,80	9,9	89,6/89,6	9,2/9,0	1,2/1,4
		3	16,94	14,9	82,7/82,2	11,7/11,4	5,6/6,4
		6	14,58	27,2	69,5/69,0	22,6/22,0	7,2/9,0
		10	14,91	26,5	67,3/66,2	18,0/17,4	14,7/16,4
ПАА+масляная кислота (1:10)	165	2	16,12	19,3	77,6/77,0	15,1/14,8	7,3/8,2
ПАА+бензой- ная кислота (1:5)	220	2	10,22	52,1	36,3/35,2	36,4/34,7	27,3/30,1
ПМАА+масля- ная кислота (1:5)	165	6	10,18	40,1	52,8/52,0	31,0/30,3	16,2/17,7

* В числителе — вес.%, в знаменателе — % от теоретич.

низких температурах переамидирование протекает крайне медленно. При переходе от уксусной кислоты к более высококипящим масляной и бензойной кислотам степень превращения ПАА и ПМАА сильно возрастает (табл. 2).

Дзержинский филиал Горьковского
политехнического института
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
7 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ferruti, F. Vaccaroni, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2859, 1975.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Б. А. Розенберг, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 1250, 1974.
4. В. Н. Деминцев, В. А. Баракова, Л. Г. Сидорова, Химия и химич. технология, 13, 1665, 1970.
5. J. Moens, G. Smets, J. Polymer Sci., 23, 931, 1957.
6. Р. И. Спасская, Е. Н. Зильберман, И. А. Радина, Ю. В. Игнаткин, Ж. органич. химии, 13, 691, 1977.
7. S. S. G. Sircar, J. Chem. Soc., 1927, 600.
8. Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 164, 1069, 1965.
9. Р. А. Наволокина, Е. Н. Зильберман, С. М. Данов, Р. Ш. Френкель, Ю. С. Соин, Ю. В. Оечинников, Е. С. Захарова, Высокомолек. соед., A19, 1856, 1977.

POLYMER-ANALOGOUS TRANSFORMATIONS OF CARBON-CHAIN POLYMERS ON THE BASIS OF THE TRANSAMIDATION REACTION

Zil'berman E. N., Radina I. A., Spasskaya R. I.

Summary

A study has been made of the polymer-analogous transformations of poly (acrylic and methacrylic acids) under the influence of low-molecular amides, substituted and not substituted at the nitrogen atom, and of polyacrylamide and polymethacrylamide under the action of low-molecular carboxylic acids in the temperature range 120–220°. Polyacids and N, N-disubstituted amides form polymers containing carboxyl and N,N-disubstituted amide groups. In the rest of the cases transamidation involves imidization.