

УДК 541.(14+64) : 542.954

© 1991 г. А. Ф. Маслюк, Г. К. Березницкий, В. В. Петрова,
В. А. Храновский, Т. С. Храмова, В. А. Кравчук

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРIMЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИАМИДОВ

Методом поликонденсационной теломеризации в расплаве смеси соль этилендигликолевой кислоты и пиперазина⁺соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина с различной концентрацией бензоина синтезирован ряд светочувствительных водорасторимых сополиамидов с концевыми карбоксильными, аминными и фотоинициирующими (бензоиновыми) фрагментами в макроцепи. На модельных реакциях взаимодействия бензоина со стеариновой кислотой и гексаметилендиамином показано, что в изучаемой системе бензоин как типичный кетоспирт конкурентно реагирует с карбоксильными и аминными группами сополиамида. Изменение $[\eta]$ в процессе синтеза имеет экстремальный характер. При этом для всех изученных концентраций бензоина от 1 до 25 мол. % максимальная $[\eta]_{\max}$ сополиамида достигается за ~3 ч, после чего наблюдается резкое снижение ММ полимера вследствие процесса деструкции.

Одним из наиболее перспективных методов модификации полiamидов является их химическая модификация [1–3], позволяющая создавать новые полимерные материалы с требуемым комплексом свойств.

Особый интерес представляет модификация олигомерных и полимерных материалов путем введения в полимерную цепь функциональных групп, обладающих фотохимической активностью [4–9]. Наличие таких групп в цепях полимер-олигомерных систем обеспечивает их участие в фотохимических превращениях, осуществляемых по действием УФ-облучения, придавая им повышенную светочувствительность [5–9].

В литературе имеются сведения [5, 7, 8] по синтезу сополиамидов, которые содержат в макроцепи светочувствительные фрагменты. Однако синтез таких полiamидов весьма сложен. Так, для получения этих материалов используют труднодоступные исходные соединения: арилазидозамещенные хлорангидриды, диаминобензофеноны и др. Кроме того, известно, что полiamиды, а в большинстве случаев это сополиамиды, широко используют при создании различных твердых фотополимеризующихся композиций (ТФПК) для получения трафаретных печатных форм, фоторезисторов и других полимерных материалов специального назначения [8, 10]. Сополиамиды в ТФПК используют в качестве индифферентного компонента, обеспечивающего определенные физико-механические и технологические свойства отверждаемых полимерных материалов.

Настоящее исследование посвящено изучению процесса синтеза и свойств фотохимически активного светочувствительного водорасторимого сополиамида (СВСА), полученного путем прививки фотоинициирующего соединения – бензоина (БН).

Для этой цели нами использован сравнительно простой метод синтеза СВСА – одностадийный метод поликонденсационной теломеризации в расплаве смеси солей ЭП и АГ с различной концентрацией бензоина (ЭП – соль, полученная на основе этилендигликолевой кислоты (ЭДК) и пиперазина; АГ – соль, полученная на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамина). Получение соли ЭП ($T_{пл}=496–497$ К) осуществляли путем взаимодействия в течение 16 ч эквимольных количеств ЭДК и пиперазина, растворенных в этиловом спирте. Выделение соли ЭП, промывку и сушку проводили на воздухе. Выход соли ЭП составлял

~87 вес.% от теории. В свою очередь ЭДК ($T_{пл}=348$ – 349 К) синтезировали и очищали по методике, описанной в работе [11]. Выход ЭДК – 92 вес.% от теории; пиперазин очищали перекристаллизацией из этанола ($T_{пл}=376$ – 377 К [12]). Соль АГ ($T_{пл}=470$ – 471 К [13]) – технический продукт – использовали без очистки. Бензоин ($T_{пл}=408$ – 409 К – технический продукт, после перекристаллизации из этанола – белое кристаллическое вещество. Бонзоинстеарат (БС) ($T_{пл}=365$ – 366 К) – модельное соединение – получали нагреванием эквимольных количеств стеариновой кислоты и БН при 503 К без растворителя в токе азота. Эфирную вытяжку трижды промывали 10%-ным раствором соли углекислого натрия, а растворитель удаляли вакуумированием. Полученный продукт БС перекристаллизовывали из этанола. Выход БС составлял 92 вес.% от теории. Синтез СВСА проводили при 508 К в токе азота в течение 4–5 ч.

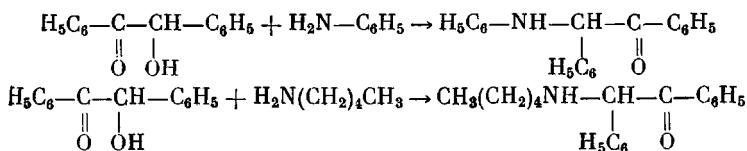
ИК-спектры образцов сополиамида в виде пленок снимали на спектрофотометре UR-20. Модельное соединение БС таблетировали с КBr. Спектры ПМР получали на спектрометре BS-467 (рабочая частота 60 мГц) при температуре 298 К. Эталоном служил гексаметилендисилоксан. Характеристическую вязкость $[\eta]$ (дл/г) определяли при помощи вискозиметра Уббелоде.

Синтез светочувствительных водорастворимых сополиамидов осуществляли с учетом регулирования гидрофильно-гидрофобного баланса при взаимодействии двух солей ЭП и АГ в мольном соотношении 1,0 : 0,8 путем одновременного введения в реакционную массу теломера – кетоспирта (бензоина) в различной его концентрации 1,0–25,0 вес.%.

Сложность процесса синтеза СВСА заключается в том, что исследуемая реакционная система наряду с бифункциональными соединениями, содержащими карбоксильные и аминные группы, включает также монофункциональное соединение относительно НО-группы – бензоин, являющийся специфическим кетоспиртом. Наличие последнего, как показали дальнейшие исследования, значительно осложнило представление о характере протекания процесса. Это связано с тем, что бензоин в изученных условиях может реагировать как с карбоксильной, так и с аминной группами солей ЭП и АГ [14, 15].

Взаимодействие гидроксила бензоина с карбоксильными группами адициновой и этилендигликолевой кислот осуществляется по обычной реакции этерификации с образованием сложных эфиров бензоина. Однако этот процесс возможен при высоких температурах ~383–388 К, при которых происходит разрушение прочной внутримолекулярной связи между гидроксильной и карбонильной группами бензоина [16].

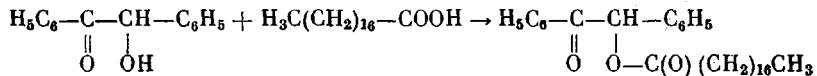
Кроме того, из литературных данных известно, что при взаимодействии аминокислоты с бензоином последний реагирует по своему карбонильному центру $(\text{C}=\text{O})$ с NH₂-группой алифатической аминокислоты и образование гетероциклического соединения тетрафенилпиррола [10]. С другой стороны, взаимодействие бензоина с ароматическими и алифатическими аминами (анилином и амиламином) носит иной характер. В этом случае реакция протекает по карбонильной группе, которая затем в результате перегруппировки восстанавливается с образованием дезиланилина и дезиламиламина [14, 15].



Таким образом, специфика взаимодействия бензоина как неординарного кетоспирта с карбоновыми кислотами и аминосоединениями в значительной степени будет предопределять конечные свойства сополиамида.

Все это позволило подойти к выяснению в конкретных условиях эксперимента характера взаимодействия бензоина с реагентами синтеза

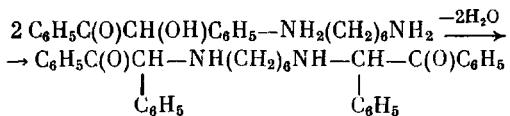
сополиамида. С этой целью было предпринято стадийное моделирование процесса: взаимодействие бензоина с карбоксильной группой, а затем аминогруппой, приближая процесс к условиям образования сополиамида. Так, изучение модельной реакции бензоина со стеариновой кислотой показало, что реакция протекает по механизму этерификации с образованием бензоинового эфира стеариновой кислоты по схеме



ИК-спектр полученного бензоинстеарата содержит полосы бензоинового остатка ($1580, 1595 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CC}}$ и $1680 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$), полосу поглощения, характерную для сложноэфирной группы $\nu_{\text{C=O}} = 1735 \text{ см}^{-1}$, и полосы 2850 и 2930 см^{-1} , принадлежащие алифатическому остатку стеариновой кислоты $\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$. Кроме того, отсутствует поглощение в области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$, характерное для OH-групп бензоина и стеариновой кислоты.

Образование эфира — бензоинстеарата подтверждает ПМР-спектр его раствора в CCl_4 , содержащий следующие сигналы: мультиплет $8,07-7,00 \text{ м. д.}$ — протоны бензольных колец и протон CH-группы остатка бензоина, сигнал при $2,35 \text{ м. д.}$ — соседствующие с COO-группой метиленовые протоны кислотного остатка и сигнал при $1,23 \text{ м. д.}$ — метиленовые и метильные протоны стеарата.

С другой стороны, результаты ИК-спектроскопических исследований продукта реакции бензоина с гексаметилендиамином в массе в эквивалентном соотношении при 508 K показали, что наблюдается образование 1,6-бис-дезилгексаметилендиамина ($T_{\text{пл}} = 354-356 \text{ K}$) по схеме



Так, в ИК-спектре этого соединения наряду с полосой поглощения 1685 см^{-1} , характерной для $\nu_{\text{C=O}}$ исходного бензоина, также четко проявляется полоса 3330 см^{-1} , соответствующая колебаниям ν_{NH} -групп, связанных водородной связью.

Как видно из ИК-спектра (рис. 1) полученного светочувствительного водорастворимого сополиамида, т. е. сополиамида с присоединенным к его цепям бензоином, имеются полосы поглощения, характерные для групп, возникающих вследствие специфических взаимодействий бензоина с исходными компонентами. Кроме указанных выше полос поглощения присутствует полоса $\nu_{\text{C=O}}$ бензоильного остатка 1680 см^{-1} и $\nu_{\text{C=O}}$ сложноэфирной группы 1735 см^{-1} (рис. 1, спектр 1). В то же время в спектре сополиамида, полученного в отсутствие бензоина, наблюдаются полосы, характерные только для амидной группы: 1640 (Амид I), 3310 (Амид A), 1545 (Амид II), 3310 см^{-1} (Амид A) и другие (рис. 1, спектр 2).

Таким образом, при проведении реакции сополиконденсации солей ЭП и АГ в присутствии бензоина последний присоединяется к цепи сополиамида по реакции его с карбоксильной и аминной группами с образованием сложного эфира бензоина — бензоинстеарата и 1,6-бис-дезилгексаметилендиамина. Наличие присоединенных к цепи сополиамида остатков бензоина (дезильных остатков) и обуславливает светочувствительность получаемого сополиамида.

Значительные пределы изменения концентрации бензоина (теломера) от $1,0$ до $25,0$ вес. % в реакционной среде (смесь солей ЭП и АГ) при поликонденсационной теломеризации позволили получить СВСА, существенно различающиеся по ММ. На рис. 2 представлены кривые изменения во времени характеристической вязкости $[\eta]$ сополиамида в зависимости от концентрации бензоина в реакционной среде. Как следует из этого рисунка, изменение $[\eta]$ в процессе синтеза имеет экстремаль-

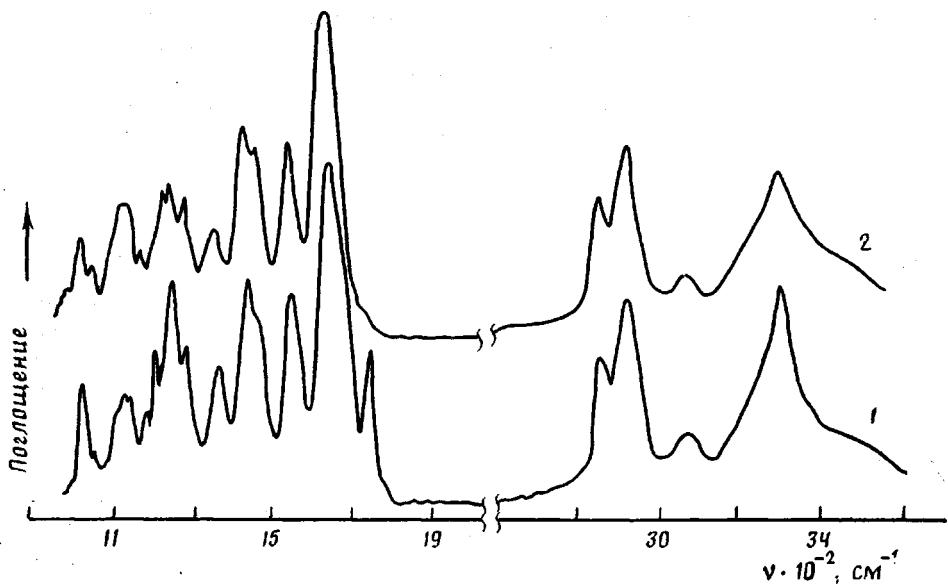


Рис. 1. ИК-спектры светочувствительного водорастворимого сополиамида, полученного на основе солей ЭП и АГ (мольное соотношение 1,0 : 0,8) при введении в реакционную массу 5,0 вес.% бензоина (1) и сополиамида, синтезированного в отсутствие бензоина (2)

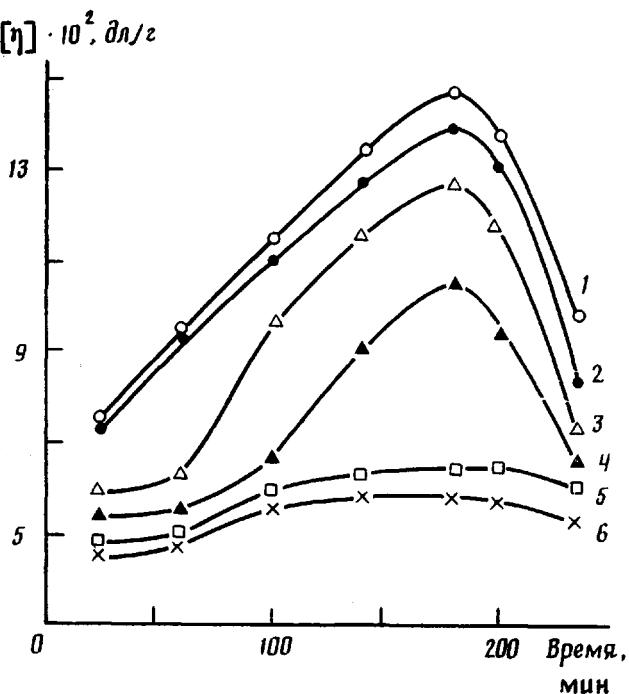


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ сополиамида от продолжительности поликонденсации солей ЭП и АГ при изменении концентрации бензоина в реакционной массе 0 (1); 1 (2); 2,5 (3); 5 (4); 15 (5) и 25% (6)

ный характер. При этом для всех концентраций бензоина максимальная $[\eta]_{\text{макс}}$ сополиамида достигается за ~ 3 ч, после чего наблюдается резкое снижение ММ полимера вследствие процессов деструкции полиамидной цепи [1]. Однако при большой концентрации бензоина (15 и 25 вес.%) процесс поликонденсации носит иной характер. В этом случае наблюдаются те же закономерности, но выраженные менее четко, т. е. в начальный период времени в течение 1,5 ч происходит рост ММ, о чём

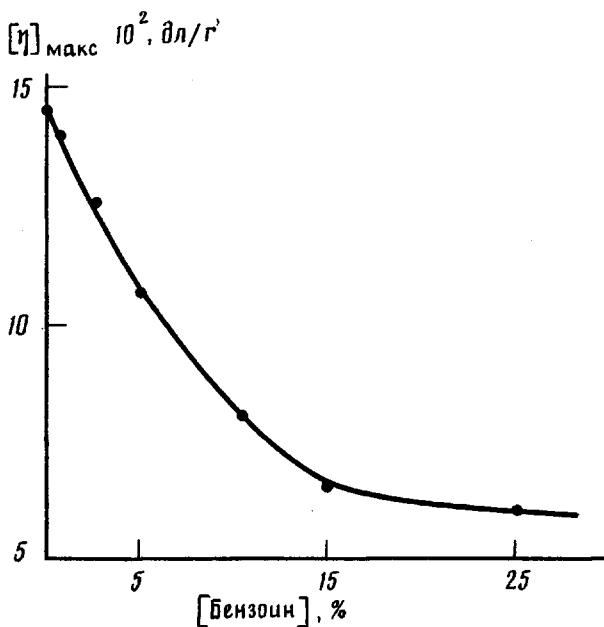


Рис. 3. Зависимость максимальной характеристической вязкости $[\eta]_{\text{макс}}$ сополиамида на основе солей ЭП и АГ от концентрации бензоина в реакционной массе

свидетельствует увеличение $[\eta]_{\text{макс}}$ до $(6,0-6,5) \cdot 10^{-2}$ дл/г, а затем происходит медленное снижение $[\eta]_{\text{макс}}$ до $(5,0-6,0) \cdot 10^{-2}$ дл/г.

Из данных рис. 3, выражающего изменение $[\eta]_{\text{макс}}$ сополиамида от концентрации бензоина в реакционной среде, следует, что наблюдаемый характер изменения $[\eta]_{\text{макс}}$ вполне согласуется с теоретическими представлениями поликонденсационной теломеризации, когда один из компонентов синтеза СВСА, а именно бензоин, выступает в качестве теломера [17]. Поэтому с увеличением концентрации бензоина в реакционной среде наблюдается существенное уменьшение величины $[\eta]_{\text{макс}}$, т. е. уменьшение ММ сополиамида.

Из рис. 3 видно, что наименьшую ММ ($[\eta]_{\text{макс}}=6 \cdot 10^{-2}$ дл/г) имеет СВСА, полученный при содержании бензоина, равном 25 вес. %. Поэтому представляло интерес провести фракционирование этого сополиамида и изучить выделенные фракции. В результате растворения сополиамида в ДМФА и дробного осаждения серным эфиром были выделены две фракции, резко отличающиеся по величине ММ: первая фракция имеет $[\eta]=9,8 \cdot 10^{-2}$ дл/г, вторая — $[\eta]=0,05 \cdot 10^{-2}$ дл/г. По величине $[\eta]$ первой фракции соответствует СВСА, полученный при 5 вес. % бензоина, в то время как вторая фракция, по-видимому, представляет собой набор низкомолекулярных соединений. ИК-спектры полученных фракций свидетельствуют о присоединении бензоина к полиамидным цепям, поскольку в них наблюдаются все характерные для соответствующего продукта полосы поглощения.

Таким образом, синтезирован светочувствительный водорастворимый сополиамид с концевыми карбоксильными, аминными и фотоинициирующими бензоиновыми фрагментами в макроцепи. Показано, что реакция бензоина с солями ЭП и АГ — весьма сложный объект исследования и, видимо, потребует дальнейших уточнений. Однако совершенно очевидно, что в изучаемой системе бензоин как типичный представитель кетоспиртов конкурентно реагирует с карбоксильными и аминными группами сополиамида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., 1962. 523 с.
2. Флойд Д. Е. Полиамиды. М., 1960. 180 с.
3. Дудяк В. А., Лазаренко Э. Т. Полиамиды и их применение при изготовлении печатных форм. М., 1973. 48 с.
4. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев, 1985. 208 с.
5. Delzene C. A., Laridon U. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 27. № 22. P. 1149.
6. Заявка 51-16235 Япония // РЖХим. 1977. 14C328П.
7. Panda S. P. // J. Sci. and Ind. Res. 1976. V. 35. № 9. P. 560.
8. Заявка 60-124624 Япония // РЖХим. 1986. 12C585П.
9. Kwand-Duk Ahn, Kyolin Ihn, Ick Chan Kwon // J. Macromolec. Sci. Chem. 1986. V. 23. № 3. P. 356.
10. Al-Sayyab A. F., Atto A. T., Sarah F. Y. // J. Chem. Soc. C. 1971. № 19. P. 3360.
11. Peppel W. J. // J. Polymer Sci. 1961. V. 51. № 156. S. 64.
12. Справочник химика. Т. 2. 2-е изд., испр. и доп. М.; Л., 1964.
13. Серенсон У., Кембел Т. Препартивные методы химии полимеров. М., 1963. 400 с.
14. Pratt E. F., Kamlet M. J. // J. Organ. Chem. 1963. № 28. P. 1366.
15. Hurd C. D., Buess C. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 21. P. 5667.
16. Руднева С. П., Маслюк А. Ф., Карабабчук Н. Н., Сопина И. М., Шкуренко Л. А., Шепельская И. М. // Способы записи информации на бессеребряных носителях. Вып. 8. Киев, 1977. С. 77.
17. Верлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18.10.90

A. F. Maslyuk, G. K. Bereznitskii, V. V. Petrova,
V. A. Khranovskii, T. S. Kramova, V. A. Kravchuk

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE LIGHT-SENSITIVE COPOLYAMIDES

Summary

Some light-sensitive water-soluble copolyamides with end carboxyl, amine and photoinitiating (benzoin) fragments in the macrochain have been synthesized by polycondensational telomerization in the melt of the mixture of salts of ethylene diglycol acid and piperazine and adipic acid and hexamethylene diamine with various benzoin concentration. For model reactions of benzoin with stearic acid and hexamethylene diamine the competition interaction of benzoin as of the typical ketoalcohol with carboxyl and amine groups of copolyamide is shown. The change of $[\eta]$ in the course of synthesis has the extremal character. For all isotropic concentrations of benzoin $[\eta]_{\text{max}}$ of copolyamide is attained in ~ 3 hours, then the sharp decrease of MM of a polymer is observed as a result of degradation.