

М. С. Пиргулиева (к.х.н., доц.)¹, А. М. Гулиев (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ ИЗ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ

¹ Сумгаитский Государственный Технический Колледж

AZ 5000, Республика Азербайджан, г. Сумгайт, пр. Гейдара Алиева, 37; e-mail: sdtk-1959@mail.ru

² Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана

AZ 5004, Республика Азербайджан, г. Сумгайт, ул. Самеда Вургуня, 124

M. S. Pirgulyeva¹, A. M. Guliyev²

SYNTHESIS OF POLYAMIDES FROM DICHLOROANHYDRIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS OBTAINED ON THE BASIS OF ROSIN

¹ Sumgait State Technical College

37, Prospekt Geydara Aliyeva Str., AZ 5000, Sumgait, Azerbaijan Republic; e-mail: sdtk-1959@mail.ru

² Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

124, Sameda Vurguna Str., AZ 5004, Sumgait, Azerbaijan Republic

Получены и охарактеризованы полиамиды в условиях реакции поликонденсации на границе двух несмешивающихся растворителей между дихлорангидридами, синтезированными из канифоли с различными диаминами. Изучена сравнительная реакционная способность COCl-групп, расположенных в различных положениях молекулы канифоли по отношению к различным аминам. Установлено, что при низких температурах (–2)–(–4) °C реакция ацилирования протекает с одной COCl-группой, в то время как повышение температуры до 85 °C приводит к образованию полимеров с повышенными физико-механическими показателями. Для полученных полиамидов определены некоторые физико-химические и физико-механические показатели.

Ключевые слова: аддукт; диамины; дихлорангидрид дикислоты; канифоль; полиамид; поликонденсация; реакционная способность.

There have been obtained and characterized the polyamides under the conditions of polycondensation reaction at the boundary of two immiscible solvents between dichloroanhydrides, synthesized from rosin with various diamines. The comparative reactivity of COCl-groups located in various positions of the rosin molecule in relation to various amines has been studied. It has been established that in a case of use of low temperatures (–2)–(–4) °C, the acylation reaction proceeds with one COCl-group, while the temperature rise to 85 °C leads to the formation of polymers with higher physical-mechanical indices. Some physical-chemical and physical-mechanical indices have been determined for the obtained polyamides.

Key words: adduct; diacid dichloroanhydride; diamines polyamide; polycondensation; reactivity; rosin.

В последние годы повысился интерес к высокостойким полимерам, и в этом отношении одним из перспективных классов полимеров могут являться полиамиды. Полиамиды обычно получают поликонденсацией из диаминов и дихлорангидридов дикарбонновых кислот в растворе или на границе двух несмешивающихся растворителей, т.е. на разделе двух фаз¹.

Наряду с улучшенными свойствами, полиаидам присущ ряд недостатков, основным из которых является высокое водопоглощение и связанные с этим значительные ухудшения физико-механических свойств изделий, изготовленных на их основе. Водопоглощение образца после 24 ч кипячения составляет для различных полиамидов от 0.5 до 9.0 %².

Дата поступления 29.06.21

Полиамиды применяются, в основном, в производстве слоистых пластиков, волокон, бумаги, электроизоляционных материалов и т.д.³.

Эксплуатационные свойства полиамидов зависят, главным образом, от природы углеводородного фрагмента, входящего в основную цепь полимера. По ряду показателей, в частности, термической стабильности, механической прочности, по электрическим и другим характеристикам, полиамиды ароматического ряда занимают ведущее место среди производимых промышленных полимеров⁴. Малая токсичность этих полимеров позволяет из них изготавливать изделия, используемые в быту (например, телефонные аппараты, корпуса различной оргтехники, посуду, упаковочные изделия и т.д.).

Получение этих полимеров можно осуществить в различных условиях: наиболее приемлемым способом получения полиамидов является проведение реакций в межфазных условиях. Такая полимеризация, как правило, протекает на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворителей. Этот процесс является гетерогенным и необратимым. Скорость данной реакции, как правило, лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. При проведении реакции мгновенно образующийся полимер удаляется из реакционной зоны. Поликонденсацию проводят до исчезновения мономеров. С целью увеличения ММ образующихся полимеров, а также эффективного распределения реагентов по объему процесс проводят при интенсивном перемешивании.

Для межфазной поликонденсации используют мономеры с высокой реакционной способностью, например, в виде дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Это позволяет проводить реакцию при низких температурах и с малой продолжительностью реакции (для исключения образования побочных продуктов).

С учетом этого, мы провели реакцию синтезированных дихлорангидридов с диаминами в межфазных условиях. В качестве дихлоран-

гидридов были взяты следующие соединения: аддукт канифоли с акриловой кислотой (соед. **1**), аддукт ангидридсодержащей канифоли с аминокислотой (соед. **2**) и аддукт канифоли с этандитиолом (соед. **3**) (схема 1)⁵.

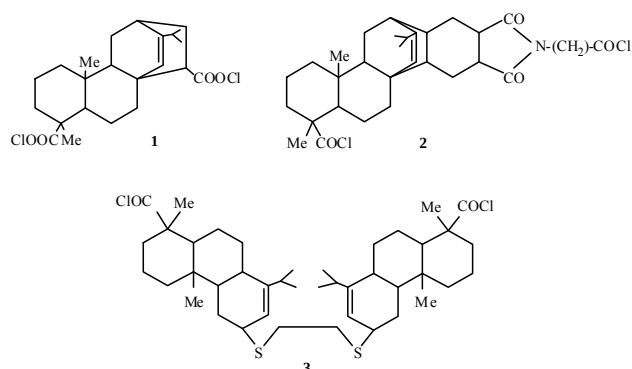


Схема 1

Дихлорангидриды дикарбоновых кислот, синтез которых был осуществлен нами по методике⁴, имели приведенные ниже показатели (табл. 1). Состав полученных полиамидов определяли данными элементного анализа, а структуру их звеньев установили сопоставлением ИК- и ПМР-спектров исходных дихлорангидридов и полученных из них полимеров.

Для установления строения полимеров, полученных из соединений **1-3** и диаминов, вначале предстояло исследовать относительную реакционную способность хлорангидридных групп в реакциях с аминами различного строения и различной основности. Можно было допустить, что в результате реакции этих соединений с диамином низкой степени основности, например, анилином (при использовании соотношения анилин : соединение-1, равного 1 : 1), при низких температурах в первую очередь будет реагировать COCl -группа, находящаяся в относительно свободном положении (другая COCl -группа, находящаяся в канифольном ядре, находится в стерически относительно затрудненном положении). При использовании исходных компонентов в соотношении анилин : соединение-1, равном 2 : 1 и

Таблица 1

Некоторые характеристики дихлорангидридов, полученных из соответствующих дикислот

Шифр соед.	Брутто- формула	ММ	Цвет	Выход, %	$T_{пл},$ °C	Элементный анализ (содержание, %)		
						N найден.(вычис.)	S найден.(вычис.)	Cl найден.(вычис.)
1	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cl}_2$	443	Коричн.	82	146	—	—	16.12 (16.03)
2	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{Cl}_2$	547	Коричн.	92	153	2.41 (2.56)	—	12.86 (12.98)
3	$\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$	735	Желт.	93	—	—	8.65 (8.71)	9.48 (9.66)

температуре 85 °С происходит одинаковое замещение хлорангидридных групп (схема 2).

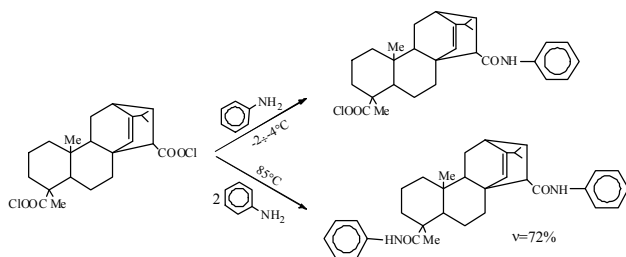


Схема 2

Другими словами, при изменении соотношения исходных компонентов анилин : соединение-1 до 2:1 и повышении температуры до 85 °С происходит ацилирование обеих COCl-групп и повышается выход продуктов реакции.

Эксперименты проводили при различных температурах и соотношении исходных компонентов. В результате были получены полиамиды различной структуры. Было установлено, что реакция ацилирования протекает при низкой температуре (–2)–(–4) °С. При этой температуре группа COCl гладко реагирует с аминной группой. Повышение температуры до 85 °С приводит к ускорению процесса. Изменение соотношения исходных компонентов в ряде случаев приводит к образованию трудно-разделяемой смеси веществ.

Наши эксперименты показали, что в случае реакции хлорангидридов со слабоосновными аминами типа анилина амидные связи образуются независимо от того, в каких условиях проведены реакции (температура, соотношение исходных компонентов). При проведении реакции с гексаметилендиамином при низких температурах мы не смогли получить индивидуальные вещества.

Таким образом, в случае получения полиамидов из соответствующих дихлорангидридов и диаминов низкой степени основности можно говорить о расположении отдельных фрагментов в цепи макромолекул полиамида.

Аналогичное можно наблюдать при осуществлении реакции получения полимеров из других синтезированных дихлорангидридов и диаминов, имеющих высокую степень основности. Разница может быть выявлена только в порядке реакции и в выходах целевых продуктов, а также в продолжительности проведения поликонденсации.

Состав и структура полученных полиамидов, как уже было отмечено выше, установлены результатами элементного анализа и дан-

ными ИК и ПМР спектроскопии. В ИК-спектрах всех синтезированных модельных соединений содержатся полосы поглощения, характерные для амидной связи и карбонильной группы при 3300–3400 см^{–1} и 1650–1655 см^{–1}, соответственно. Полосы поглощения при 1750–1780 см^{–1}, характерные для карбонильной группы, в хлорангидриде отсутствуют⁶. В ИК-спектрах полученных полиамидов имеются также характеристические полосы поглощения при 1550–1560 см^{–1} и 1645–1655 см^{–1} (карбоксильная группа), широкая полоса поглощения при 3300–3500 см^{–1} (колебания NH группы) и 1610–1620 см^{–1} (олефиновая связь). В ИК-спектрах полученных полимеров наблюдаются полосы поглощения для соответствующих функциональных групп⁷.

Двойная связь в спектре полимеров характеризуется полосой поглощения при 1610–1620 см^{–1}.

Таким образом, получение полиамидов (Р-1 – Р-3) на базе синтезированных дихлорангидридов и гексаметилендиамина в условиях межфазной поликонденсации протекает по схеме 3.

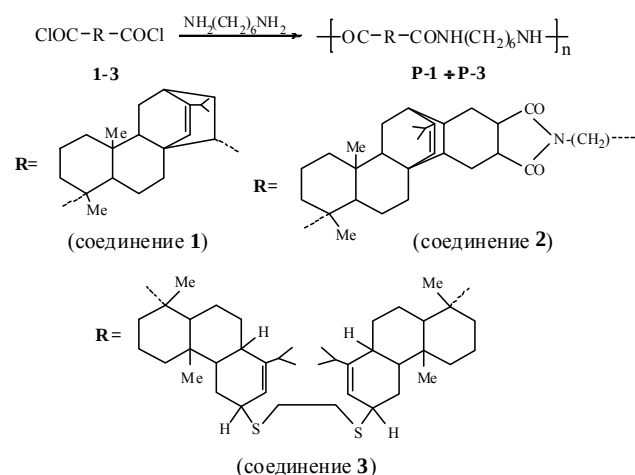


Схема 3

Выявлен ряд факторов, влияющих на выходы целевых продуктов.

Установлено, что основные свойства полученных полиамидов зависят, главным образом, от температуры поликонденсации, природы растворителя и акцептора хлористого водорода. При сравнительно низких температурах полученные полиамиды имеют низкие ММ, в то же время повышение температуры до 85 °С приводит к увеличению ММ полученных полимеров.

Учитывая это обстоятельство, последующие эксперименты мы проводили при 85 °С. В качестве акцептора кислоты (HCl) использовали Ca(OH)₂, NaOH, KOH и Na₂CO₃. Было

показано, что лучшим акцептором является $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а растворителем — *n*-ксилол.

Выявлено, что добавление в систему полимеризации эмульгатора - сульфанола (натриевой соли алкиларилсульфокислоты) и хлористого натрия значительно повышает значение характеристической вязкости η и, соответственно, ММ полученного полиамида. Найдено, что при использовании 1%-го водного раствора эмульгатора и 12.5%-го раствора хлорида натрия полученный полимер имел характеристическую вязкость $\eta=0.7$ дл/г, определенную при 30 °С. В отсутствие эмульгатора значение вязкости полимера составляло $\eta=0.54$ дл/г, а без соли и эмульгатора — $\eta=0.38$ дл/г. В качестве растворителей были использованы: толуол, *n*-ксилол, дихлорэтан и хлорбензол. Лучшими растворителями оказались *n*-ксилол и дихлорэтан (характеристическая вязкость, найденная при 30 °С в *m*-крезоле, соответствовала $\eta=0.87$ дл/г) (табл.2).

Следует подчеркнуть, что в случае проведения межфазной поликонденсации имеет место частичный гидролиз концевых хлорангидридных групп, что сильно влияет на значение вязкости полученного полимера.

Таблица 2

Условия синтеза и свойства полиамидов, полученных из дихлорангидридов и диаминов (акцептор HCl – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, растворитель – *n*-ксилол)

ДХА	Диамины	$[\eta]$	$T_{пл.}$	$T, ^\circ\text{C}$
1	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	0.88	236	90
1	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0.87	275	80
1	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	0.40	276	100
2	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0.46	–	90
3	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0.40	276	90
1	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$	–	280	75
2	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.33	238	80
3	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.30	232	90
1	$\text{NH}_2-\text{ArCH}_2\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.20	252	100
2	$\text{NH}_2-\text{ArCH}_2\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.38	255	90
3	$\text{NH}_2-\text{ArCH}_2\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.42	262	80

Таким образом, на основе реакции поликонденсации дихлорангидридов (соед. **1-3**) с диаминами различной степени основности, синтезированы и охарактеризованы полиамиды. Изучена реакционная способность хлорангидридных групп, находящихся в различных положениях синтезированных соединений по отношению к диаминам. Проведена модельная реакция по присоединению монофункциональных аминов.

Полученные полиамиды хорошо растворяются в сильнополярных растворителях, каковыми являются циклогексанон, ТГФ, ДМСО, *m*-крезол, ДМФ и т.д. Однако они не раство-

ряются в алифатических спиртах и насыщенных углеводородах.

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные полиамиды являются слабокристаллическими полимерами, что, возможно, связано с тем, что они образуют водородные связи.

Термическое поведение этих полимеров изучено методом ДТА и ТГА в изотермических условиях в атмосфере воздуха. Найдено, что температура стеклования $T_{ст}$ для полиамидов составляет 225 °С. Высокое значение $T_{ст}$ для полиамидов связано с наличием в макромолекулах полиамидов водородных связей, которые делают их псевдосшитыми. В интервале температур 240–260 °С потери массы не наблюдаются. Терморазложение начинается при температуре выше 250 °С. При температуре 300 °С в изотермических условиях потери массы составляют 10–12 %.

Экспериментальная часть

Синтез дихлорангидридов из дикислот.

Получение дихлорангидридов дикислот (соединений **1-3**) проводили путем растворения исходной дикислоты в избытке хлористого тионила, а затем кипячением в течение 10 ч в присутствии нескольких капель ДМФ. Избыток хлористого тионила удаляли азеотропной перегонкой с бензолом. Влажный продукт кристаллизовали из хлороформа (некоторые показатели дихлорангидридов дикислот представлены в табл. 1).

Получение полиамидов методом поликонденсации на границе раздела фаз ⁸. В смеситель емкостью 1 л помещали 0.02 моля гексаметилендиамина и 0.04 моля едкого натрия в 330 мл воды. Мешалку включали на большую скорость и в реакционную смесь с интервалом в 15 с добавляли 0.02 моля соответствующего дихлорангидрида в 250 мл растворителя. Смесь перемешивали еще 2 мин полученный полимер отсасывали через стеклянный фильтр. Затем полимер отмывали водой от щелочи и соли. Полученный полимер высушивали на воздухе при 100 °С. Выход полимера более 85%.

ИК-спектры синтезированных мономеров и полученных из них полимеров снимали на приборах UR-20 и «Specord» М 80 в области призм KBr, NaCl, LiF в виде тонких пленок.

ПМР-спектры снимали на спектрометре BS-487B (80МГц) фирмы «Tesla» в различных растворителях, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Химические сдвиги сигналов приведены в шкале δ , м.д.

В качестве растворителей были использованы *m*-крезол, *n*-ксилол, дихлорэтан и хлорбензол. Характеристическую вязкость определяли при 30 °С в *m*-крезоле. Температуру плавления определяли на горячей металлической поверхности.

Термические свойства полученных полиамидов изучали методом ТГА и ДТА на дериватографе марки «Паулик, Паулик, Эрдей» в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °С/мин в интервале температур 20–500 °С. Изотермический анализ проводили в специально разработанной печи с циркуляцией воздуха в различных температурных интервалах.

Литература

1. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации.— М.: Химия, 1979.— 264 с.
2. Das S., Maiti S. Synthesis and properties of new polyesterimide from forest products // *J. macromol. Sci.*— 1982.— V.17-A, №8.— Pp.1172-1192.
3. Применение и методы синтеза малеимидов. Сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». Обз. информ.— М.: НИИТЭ-ХИМПолимер, 1975.— 35 с.
4. Ли Г., Стоффи Д., Невил К. Новые линейные полимеры.— М.: Химия, 1972.— 280 с.
5. European patent №0028327A1. Process for the preparation of carboxylic acid halides // *Rauchschwalbe G.D., Heydkamp W.D., Mannes K.D., Mayer D.D.* // 1980.
6. Roy S.S., Kundu A.K., Maiti S. Polymers from renewable resources. 12. Structure property relation in polyamideimides from rosin // *Appl. Polym. Sci.*— 1988.— V.36, №6.— Pp.1283-1293.
7. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров.— М.: Мир, 1966.— 355 с.
8. Макромолекулярные синтезы.— М.: Мир, 1966.— Вып.1.— С.21-24.

References

1. Sokolov L.B. *Osnovy sinteza polimerov metodom polikondensatsii* [Fundamentals of the synthesis of polymers by polycondensation], Moscow, Khimiya Publ., 1979, 264 p.
2. Das S., Maiti S. [Synthesis and properties of new polyesterimide from forest products]. *J. macromol. Sci.*, 1982, vol.17-A, no.8, pp.1172-1192.
3. *Primeneniye i metody sinteza maleimidov. Ser. «Vspomogatel'nyye veshchestva dlya polimernykh materialov». Obz. inform* [Application and methods of synthesis of maleimides. Ser. «Excipients for polymeric materials». Review inform]. Moscow, NIITEKHIMPolimer Publ., 1975, 35 p.
4. Li G., Stoffi D., Nevil K. *Novyye lineynyye polimery* [New linear polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1972, 280 p.
5. Rauchschwalbe G.D., Heydkamp W.D., Mannes K.D., Mayer D.D. [Process for the preparation of carboxylic acid halides]. European patent №0028327A1, 1980.
6. Roy S.S., Kundu A.K., Maiti S. [Polymers from renewable resources. 12. Structure property relation in polyamideimides from rosin]. *Appl. Polym. Sci.*, 1988, vol.36, no.6, pp.1283-1293.
7. Zbinden R. *Infrakrasnaya spektroskopiya vysokopolimerov* [Infrared spectroscopy of high polymers]. Moscow, Mir Publ., 1966, 355 p.
8. *Makromolekulyarnyye sintezy* [Macromolecular syntheses]. Moscow, Mir Publ., 1966, is.1C, pp.21-24.