

УДК 678.675:773.92

В. А. КРАВЧУК

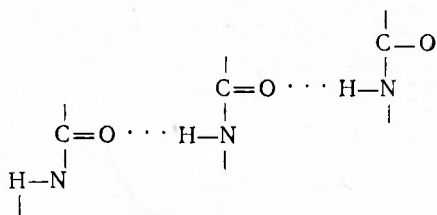
## ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ ВОДРОЗЧИННИХ ПОЛІАМІДІВ

Серед синтетичних водорозчинних високомолекулярних сполук лінійної структури поліаміди займають особливе місце, оскільки вони розчиняються у спиртах і спиртоводних розчинах, з яких дістають високоеластичні, прозорі та міцні плівки, характеризуються високою реакційною здатністю функціональних груп при дії актинічного світла ( $\gamma$ -променів, ультрафіолетових, рентгенівських) і особливо в присутності ненасичених мономерів і біфункціональних сполук, що зумовлює високий ступінь фотохімічних перетворень у фотополімеризаційному процесі. Крім цього, вони не токсичні, їх просто отримати, мають низьку вартість [2, 4, 6, 9, 11, 12]. Слід додати, що поліаміди здатні забезпечити широкий діапазон різних властивостей шляхом структурних змін у процесі їх синтезу, легко піддаватися управлінню процесом синтезу [3].

Для поліамідів, нарешті, можна забезпечити розчинність у воді, що досить важливо при їх використанні як базового полімерного компонента під час виготовлення здатних до фотополімеризації матеріалів [10].

Різні властивості поліамідів визначаються їх молекулярною структурою, яка залежить від вихідних мономерних продуктів,

що мають відповідну кількість метиленових груп між поліпептидними мітками. Останні суттєво впливають на розташування характерних функціональних груп, здатних до утворення водневих зв'язків (Н-зв'язків) [2, 6, 11], за схемою



Максимальна кількість амідних груп, які беруть участь в утворенні Н-зв'язків між ланками сусідніх макромолекул, від теоретично можливого визначає регулярність структури поліаміду.

Структура поліаміду на основі гексаметилендіаміну й адипінової кислоти показана на рис. 1. Такий гомополіамід характеризу-

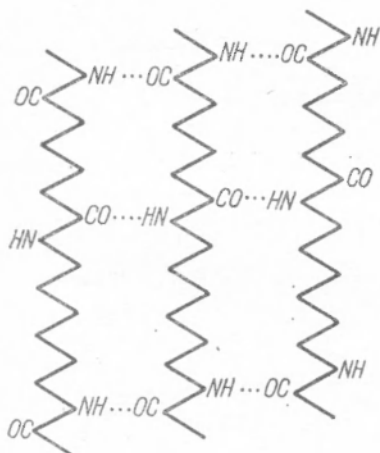


Рис. 1. Структурна ланка гомополіаміду на основі гексаметилендіаміну й адипінової кислоти.

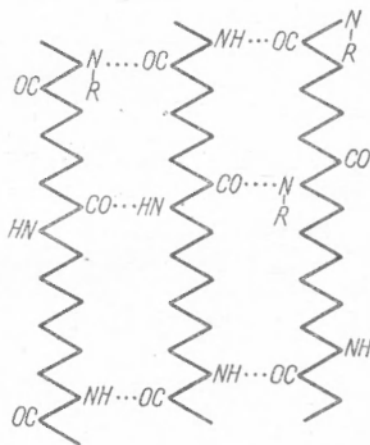


Рис. 2. Структурна ланка гомополіаміду з боковими ланцюгами.

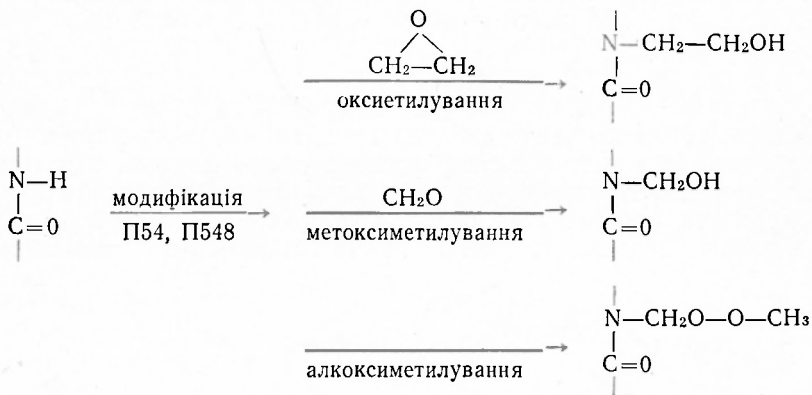
ється високою регулярністю структурних ланок, тому що практично всі амідні групи ланок макромолекул беруть участь в утворенні Н-зв'язків, що надає гомополіаміду високої міцності й жорсткості, виключає розчинність, набухання у спиртоводних розчинах [3].

Якщо якимсь чином змістити у полімері сусідні макромолекули або їх ланки так, щоб відстань між СО- і NH-групами збільшилась, то при цьому зменшиться кількісна можливість утворення Н-зв'язків і поліамід стане більш еластичним, матиме підвищену розчинність. З іншого боку, водневий атом амідного зв'язку рухомий, його можна замінити різними радикалами, що виключає

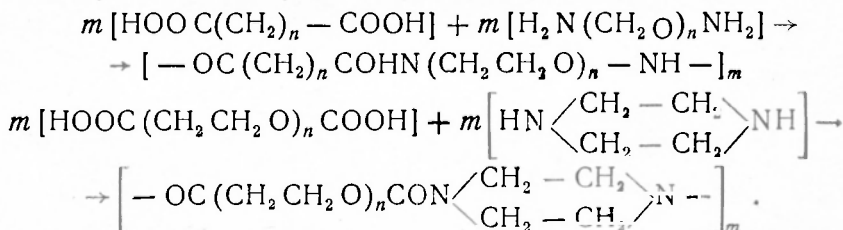
можливість утворення Н-зв'язків між ланками сусідніх макромолекул. Причому зі збільшенням довжини радикальних ланцюгів збільшується ймовірність кількісного зменшення Н-зв'язків.

Теоретичні викладки базуються на таких практичних дослідженнях:

1) модифікації гомополіамідів і змішаних поліамідів шляхом заміни водневого атома в амідному ланцюгу на радикальні групи, що утворюють нові бокові поліамідні ланцюги за схемою



2) одержанні гомополіамідів і сополіамідів з гетероатомами в головному поліамідному ланцюгу за схемою



Характерними прикладами хімічної модифікації гомо- та змішаних поліамідів є реакції оксиетилювання, метоксиметилування, алкоксиметилування [1, 7, 10].

Присутність прищеплених бокових ланцюгів у вигляді  $R$ , де  $R$ :  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ;  $-(\text{CH}_2\text{O})_z$ .  $R'$  та ін., приводить до порушення регулярної структури поліаміду. Причому, чим більша кількість  $R$  та їх довжина, тим більша відстань між сусідніми макромолекулами й менша кількість Н-зв'язків виникає між ними. Наприклад, за наявності прищепленого ланцюга в макромолекулі гомополіаміду порушення регулярної структури останнього можна зобразити схемою рис. 2.

Для змішаних поліамідів, що мають частково порушену регулярність структури за рахунок наявності вуглецевих ланок різної довжини (наприклад, для П548), введення заміненних на водень алкільних груп в амідний ланцюг ще більше порушує регулярність цієї структури (рис. 3).

Однак прищеплення до амідного ланцюга бокових радикальних ланок має обмежений характер, оскільки при більш повному заміщенні атомів водню не виключена можливість утворення поперечних зв'язків між окремими макромолекулами. Негативність цих зв'язків на відповідній стадії модифікації стає настільки відчутною, що модифіковані поліаміди втрачають розчинність [1, 7, 10].

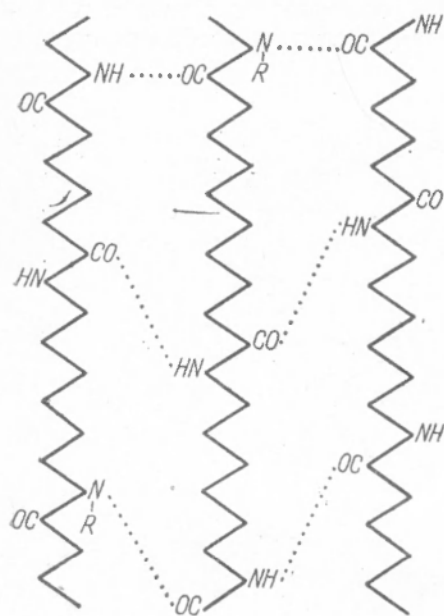


Рис. 3. Структурна ланка змішаного поліаміду з боковими ланцюгами.

Існують дані [8, 13, 14] про прищеплення до головного поліамідного ланцюга більш розгалужених бокових полімерних ланок для забезпечення розчинності таких полімерів у слабких лугах. Однак цей шлях модифікації забезпечує, як правило, лише поліпшення розчинності поліамідів там, де вони частково розчиняються або набрякають, до модифікації, що практично виключає можливість одержання водорозчинного поліаміду.

Особливу увагу привертає одержання водорозчинних поліамідів шляхом введення у вуглецеву ланку головного поліамідного ланцюга одного або кількох гетероатомів (наприклад, O, S, P, Te, S [15, 16, 17]). Наявність гетероатомів у вуглецевому ланцюзі значно порушує регулярність структури полімеру, збільшує відстань між CO- і NH-групами сусідніх макромолекул. Причому, чим більше гетероатомів у вуглецевому ланцюзі, тим менша кількість Н-зв'язків і більша відстань між CO- і NH-групами. Не виключається також можливість утворення послаблених Н-зв'язків.

Введення гетероатомів у головний поліамідний ланцюг теоретично можливе шляхом вибору одного з поліамідоутворюючих мономерів (діаміну або дікарбонвої кислоти), що містить у вуглецевій ланці один або декілька гетероатомів (наприклад, триглікольдіамін, дігліколева кислота тощо) [16, 17]. Гомополіамід на основі триглікольдіаміну (ТГДА) й адипінової кислоти (АК)  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$  характеризується нерегулярною структурою, оскільки два атоми кисню, що входять у вуглецевий ланцюг ТГДА, значно збільшують відстань між окремими CO- і NH-групами двох сусідніх макромолекул (рис. 4), а це зменшує щільність упаковки макромолекул полімеру і сприяє проникненню води у міжмолекулярні пори з наступним розшаруванням полімеру на макромолекули або групи макромолекул у розчиннику. Вони зменшують також кількість Н-зв'язків.

Вибір ТГДА у ролі мономеру, який забезпечував би водорозчинність поліаміду, призводить до різкого зниження фізико-механічних показників полімеру, а разом з тим й світлочутливого шару на його основі. Це обмежує його використання при виготовленні фотополімерних друкарських форм [18]. Крім цього, слід враховувати складні умови синтезу такого поліаміду й дефіцитність ТГДА.

Водорозчинний поліамід можна одержати за допомогою широдоступних діамінів і дікарбонових кислот, які містять гетеро-

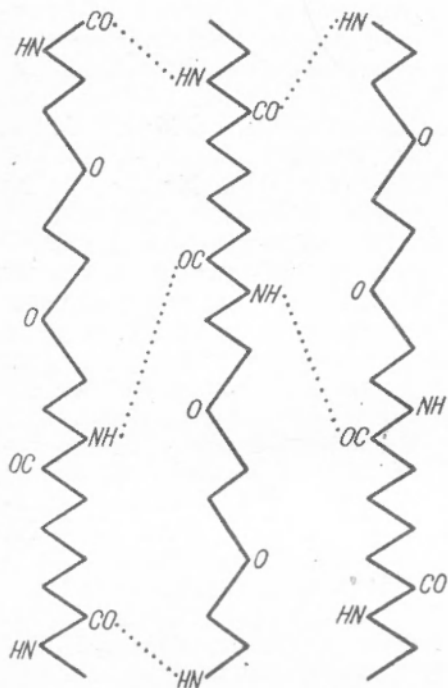


Рис. 4. Структурна ланка гомополіаміду на основі триглікольдіаміну і адипінової кислоти.

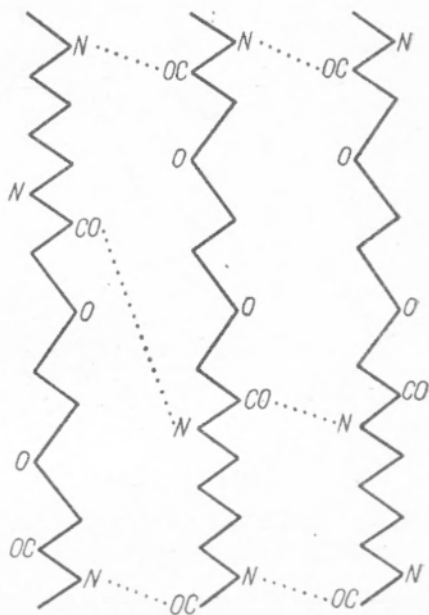


Рис. 5. Структурна ланка гомополіаміду на основі етилендігліколевої кислоти і піперазину.

атоми у вуглецевому ланцюзі (наприклад, етилендігліколевої (ЕДК) [19]). Особливий інтерес становить використання (рис. 5) у цьому випадку вторинних діамінів (наприклад, піперазину).

Введення у такий гомополіамід нерозчинних у воді полімерних ланок до 50% (стосовно водорозчинних) практично не впливає на зниження водорозчинності сополімеру, оскільки зміщення амідних ланок сусідніх макромолекул приводить до утворення невеликої кількості водневих та інших міжмолекулярних зв'язків. Внаслідок цього сополіамід характеризується високою еластичністю, здатністю пропускати воду у міжмолекулярні пори.

Характер і структура макромолекулярних ланцюгів водорозчинного сополіаміду залежить від способу синтезу сополімеру.

Наприклад, якщо в процесі сополіконденсації беруть участь водорозчинні та нерозчинні у воді поліамідоутворюючі мономери, то синтез макромолекул сополімеру може відбуватися за схемою, показаною на рис. 6 (наприклад, за участю мономерів ГМДА, піперазину, ЕДК, АК). Причому ступінь розчинності сополімеру залежить від нерегулярності структури макромолекулярних лан-

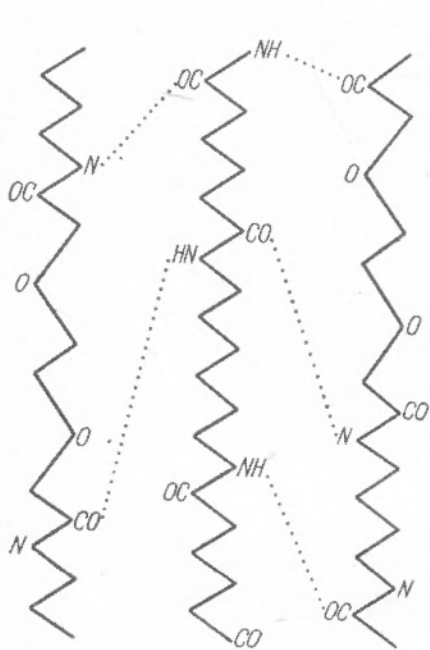


Рис. 6. Структурна ланка сополімеру на основі гексаметилендіаміну, піперазину, етилендігліколевої і адипінової кислот.

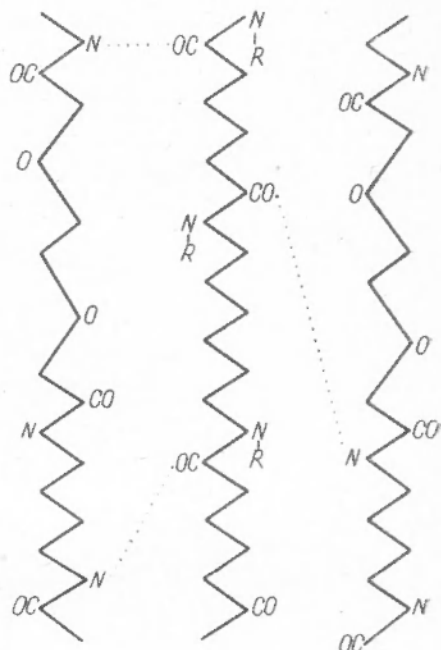


Рис. 7. Структурна ланка змішаного водорозчинного поліаміду з боковими ланцюгами.

цюгів, чим визначається кількість Н-зв'язків між сусідніми макромолекулами й найбільш слабких ділянок для розриву макромолекул розчинником.

Якщо в реакційну масу водорозчинного гомополіаміду або сополіаміду ввести смолу П 54 або П 548, що характеризуються високою еластичністю, то не виключена можливість утворення бокових радикальних груп  $R$  із прищеплених макромолекул смоли до атомів азоту головного поліамідного ланцюга, які схематично можна показати у вигляді схеми (рис. 7).

Як показують результати досліджень, введення в реакційну масу водорозчинного сополіаміду порошковидної смоли П 54 до 40% від вагової кількості реагуючих мономерів забезпечує добру розчинність сополімеру у холодній воді. Разом з цим ланки макромолекул П 54 частково можуть з'єднуватися з ланцюгами син-

тезуючого сополіаміду й утворювати широко розгалужені макромолекули з нерегулярною структурою (рис. 8).

На цьому принципі основана теорія модифікації водорозчинних гомо- та сополіамідів, що дає змогу отримувати змішані поліаміди з широким діапазоном різних властивостей, які можна передбачати й враховувати при виготовленні здатних до фотополімеризації систем конкретного призначення.

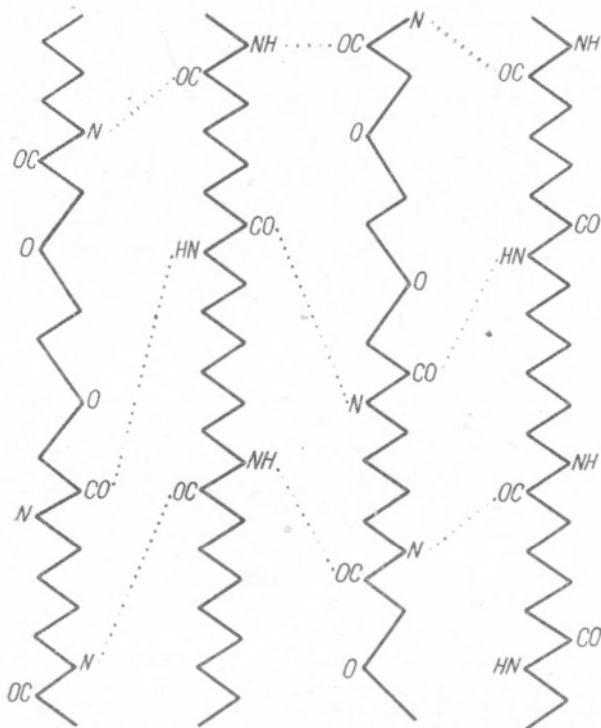


Рис. 8. Структурна ланка змішаного поліаміду на основі водорозчинного сополіаміду і смоли П 54.

Список літератури: 1. Амбекар, Шампетье. О *N*-метоксиметилениполиундеканамидах. — *Comptes rendus*, 1956, т. 249, с. 2076. 2. Гуль В. С., Дяконова В. П. Физико-химические основы производства полимерных пленок. — М.: Высш. шк., 1978. — 184 с. 3. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Козлова Л. В. Получение полиамидов, содержащих остатки пиперазина на границе раздела фаз. — *Высокомолекулярные соединения*, 1960, т. 2, № 6, с. 7—12. 4. Когон М. М. Современная химия полимеров. — М.: Химия, 1966. — 47 с. 5. Кутягин Г. И. Пластические массы и химические товары. — М.: Экономика, 1971. — 241 с. 6. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. — Л.: Химия, 1979. — 121 с. 7. Родивилова Л. А., Власова К. С., Петров Г. С. Метилполиамидные смолы. — *Известия вузов. Химия и хим. пром-сть*, 1958, № 4, с. 10—20. 8. Симанов Ю. С., Барамбайн Н. К., Шахмибекова Н. Л. Модификация полиамидов карбоксилосодержащими сополимерами. — *Известия вузов. Технология легкой пром-ности*, 1966, № 3, с. 15—25. 9. Стрелихеев А. А., Деревницкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. — М.: Госхимиздат, 1961. — 457 с. 10. Фафинов С. П., Челнокова Г. Н., Грибков П. Н. О реакции полиокси-

этилирования полиамидов. — Высокомолекулярные соединения, 1959, № 3, с. 11. 11. *Флойд Д. Е.* Полиамиды. — М.: Химия, 1960. — 69 с. 12. *Чеушеску Е.* Химия и технология полимеров. — М.: Химия, 1985. — 257 с. 13. Пат. № 49583 (ПНР) Кл. G03g. Sposob otrzymawania pochodnych poliamidow rozpuszczalnych w rozcienczonych wodnych roztworach / L. Капка. — Оубл. 12.07.65. 14. Пат. № 3278506 (США) Water-solyble Polymers and sapolymers/Brooklend. — Оубл. 11.11.64. 15. Пат. № 3108991 (США). Кл. G03g. Water-solyble linear poliamides and compositions the Same / Deichert Flusping. — Оубл. 29.05.63. 16. *I. Hachihama, Hagachi I.* The Preparation of Polyamides Containing Heterocyclic Groups from Zatural and Lehrline Acid. — Chemie, 1954, vol. 8, p. 2—3. 17. *Hill R.* Fibels and Synthetic Materials Elsewics. — Amsterdam, 1953. — 41 p. 18. *Kutz.* Inter-tafil Polycondensation, IV, Polyphtalamides. — Polymer. Sci, 1959, vol. 10, p. 15—22. 19. *Peppel W.* Water-solyble polyamides. — Palymer. Sci., 1961, vol. 51, № 158, p. 33—50.

The given paper deals with the theoretical basis of watersoluble polyamides synthesis with different properties.

Стаття надійшла до редколегії 20. 02. 85