

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том 2

1960

№ 6

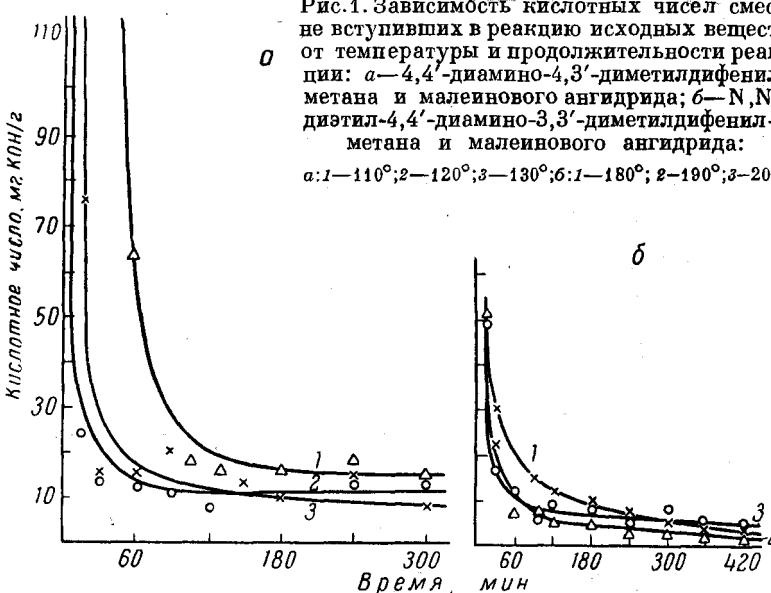
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ

*O. Я. Федотова, С. П. Брысина*

Ненасыщенные полиамиды мало изучены; в то же время синтез их представляет как теоретический, так и практический интерес. В качестве исходного вещества для их получения целесообразно употребить малеиновый ангидрид.

В данной работе была установлена возможность синтеза полиамидов как линейного, так и пространственного строения из малеинового ангидрида и симметричных диаминодиарилметанов: 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и его N, N'-диэтилизамещенного, пригодных для применения в качестве покрытий и клеев.

Рис. 1. Зависимость кислотных чисел смеси не вступивших в реакцию исходных веществ от температуры и продолжительности реакции: а—4,4'-диамино-4,3'-диметилдифенилметана и малеинового ангидрида; б—N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и малеинового ангидрида:  
а: 1—110°; 2—120°; 3—130°; б: 1—180°; 2—190°; 3—200°



Известно, что при конденсации малеинового ангидрида с диаминами (этилендиамином, о-фенилендиамином) в растворителях образуются низкомолекулярные амида малеиновой кислоты: N-(*n*-аминоэтил)амид и N-(2-аминофенил)амид [1]. Поэтому для получения полиамидов был использован метод полиамидирования в расплаве, вначале в токе инертного газа, а затем в вакууме. Проведением поликонденсации при различных температурах были выявлены оптимальные температурные условия реакции, а также изучена кинетика ее при различных температурах. Кинетику реакции изучали по количеству невступивших в реакцию исходных веществ (кислотное число водной вытяжки проб реакционной смеси, рис. 1, а и б) и по кислотному числу полимера, освобожденного от исходных веществ (рис. 2, а, б), а также по количеству выделившейся воды (рис. 3), что позволяет судить о степени завершенности реакции. Полученные результаты приводят к заключению о том, что незамещенный диамин более реакционноспособен в реакции поликонденсации с малеиновым ан-

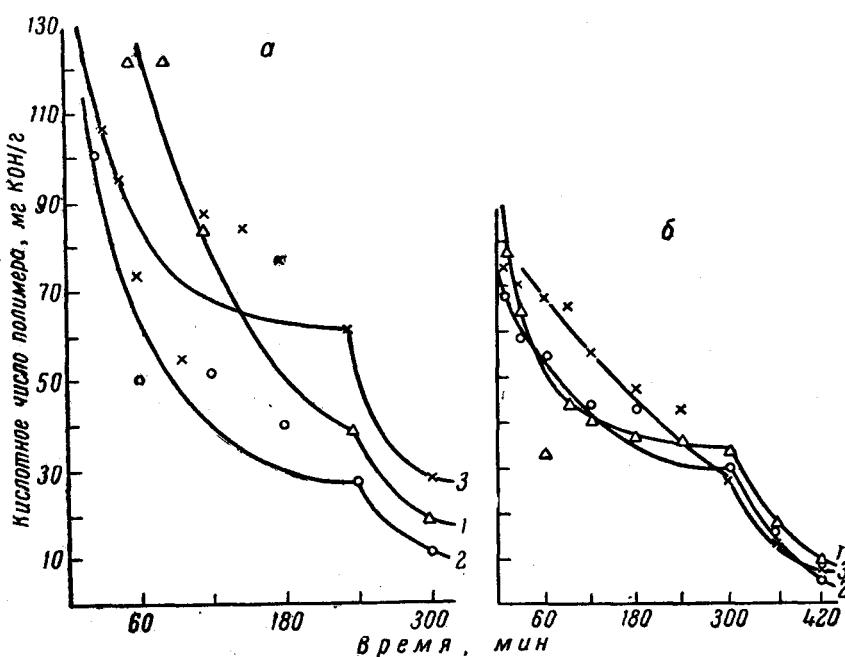
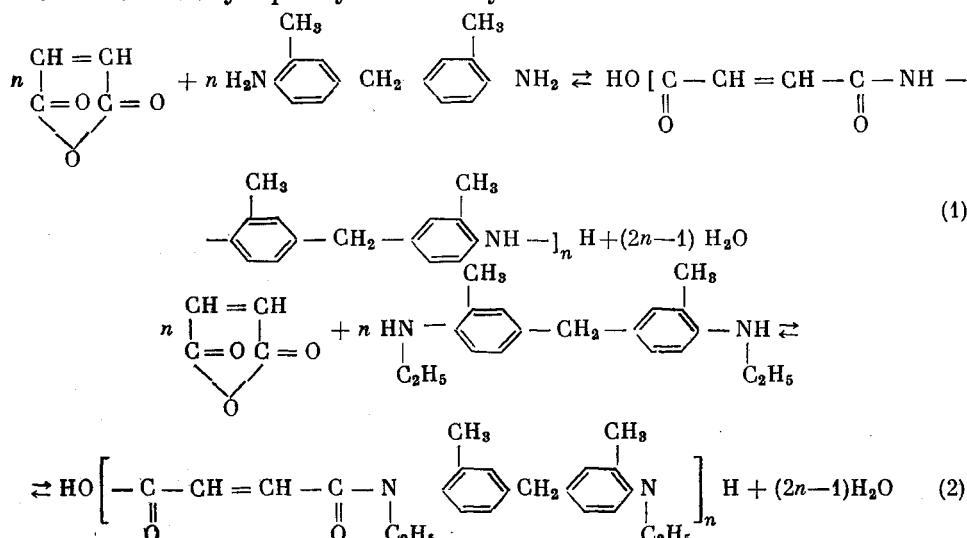


Рис. 2. Зависимость кислотных чисел от температуры и продолжительности реакции (часть кривой после перегиба соответствует условиям реакции в вакууме): *а* — поли-3,3'-диметилдифенилметанамалеинамида; *б* — поли-*N,N'*-диэтил-3,3'-диметилдифенилметанамалеинамида:

*а* : 1—110°; 2—120°; 3—130°; *б* : 1—180°; 2—190°; 3—200°

гидридом, чем замещенный. Так, первый реагирует с достаточной активностью при 120°, а второй лишь при 190—200°, причем продолжительность реакции в последнем случае больше, чем в первом. Обе реакции протекают по бимолекулярному механизму и по схемам:



Энергия активации реакции (1) ~14—15 ккал/моль. Степень поликонденсации поли-3,3'-диметилдифенилметанамалеинамида (ПДММА) ~16, кислотное число 13,0, молекулярный вес ~5000. Полиамид представляет собой непрозрачный полимер, растворимый в обычных растворителях (ацетоне, дихлорэтане, пиридине, феноле, трикрезоле, конц. серной кислоте).

Энергия активации реакции (2)  $\sim 20$  ккал/моль. Степень поликонденсации поли- $N,N'$ -диэтил-3,3'-диметилдифенилметанмалеинамида (ПДЭМА)  $\sim 30$ . Более высокая степень поликонденсации по сравнению с ПДММА объясняется свойствами полимера, главным образом низкой температурой размягчения и низкой вязкостью расплава, позволяющими проводить реакцию в течение 5 час. в расплаве, в то время как ПДЭМА образует расплав с очень высокой вязкостью уже при небольшой степени поликонденсации, затрудняющей контакт между реагирующими группами. Кислотное число полиамида  $\sim 6$ , молекулярный вес  $\sim 9000$ . Это прозрачный полимер, хорошо растворимый в низших спиртах и других органических

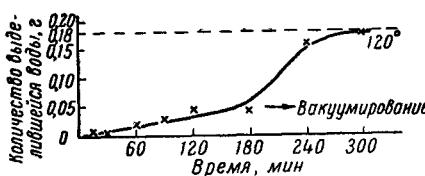


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества выделяющейся воды от продолжительности реакции 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с малеиновым ангидридом

Рис. 4. Зависимость молекулярного веса  $N,N'$ -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметанмалеинамида от температуры и продолжительности реакции  
1—180°; 2—190°; 3—200°

растворителях. Зависимость молекулярного веса полиамида от температуры и продолжительности реакции показана на рис. 4.

Общим свойством обоих полиамидов является способность переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, особенно быстро под влиянием света и воздуха, как в расплаве при нагревании, так и в пленке на холода. Хорошая растворимость в обычных растворителях позволяет легко получать глянцевитые, отверждающиеся на холода покрытия, с хорошими физико-механическими свойствами (твёрдость по маятнику 0,9). В отсутствие воздуха и света полимеры сохраняют двойную связь, а следовательно, и растворимость в течение 3—4 недель.

#### Экспериментальная часть

Поликонденсацию 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и его  $N,N'$ -диэтилпроизводного с малеиновым ангидридом проводили в расплаве в две стадии: I стадия — в непрерывном токе подогретого инертного газа в течение 3—5 час., II стадия — в вакууме (остаточное давление 2—3 мм) в течение 2 час. Реакцию проводили при различных температурах для обоих диаминов (ввиду их различной реакционной способности) в пробирках с водом для инертного газа и с отводом его и увлекаемой им реакционной воды. При определении кинетики реакции по количеству выделяющейся воды пробирки были снабжены хлоркальциевыми трубками.

Оптимальные условия синтеза: 1) поли-3,3'-диметилдифенилметанмалеинамида — нагревание в токе подогретого аргона (или другого инертного газа) при 120° в течение 3 час. при обычном давлении и 2 часа в вакууме; 2) поли- $N,N'$ -диэтил-3,3'-диметилдифенилметанмалеинамида — нагревание в токе подогретого аргона при 190° в течение 5 час. при обычном давлении и 2 часа в вакууме.

Кислотное число проб определяли путем обратного титрования навески полимера, залитой 0,1 н. раствором щелочи, 0,1 н. раствором HCl. Кис-

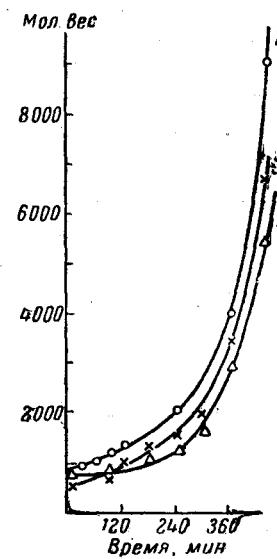


Рис. 4

лотное число полимера определяли как разность кислотных чисел общей навески пробы и кислотного числа непрореагировавших исходных веществ. Кислотное число последних определяли путем обратного титрования малеинового ангидрида (малеиновой кислоты), извлеченного путем двухчасового нагревания в 20%-ном растворе метилового спирта в воде (установлено, что 20%-ный спирт не растворяет полимер, но растворяет малеиновый ангидрид и исходный диамин; в неводной среде малеиновый ангидрид не оттитровывается). Экстракт отделяли от полимера фильтрованием; осадок тщательно промывали и промывные воды присоединяли к экстракту.

Молекулярные веса определяли по концевым группам вискозиметрически с использованием  $K_m$  для растворов арилалифатических полиамидов в метиловом спирте  $10,45 \cdot 10^{-4}$  и для растворов в крезоле  $11 \cdot 10^{-4}$ ; концентрация растворов была равна 0,2%. Определение количества двойных связей в полимере и изменение его в процессе отверждения определить не удается, так как малеиновая кислота не присоединяет по двойной связи ни йода, ни брома.

При определении температуры плавления в капилляре вначале наблюдалось расплавление полимера, а затем всеплавление массы с образованием неплавкого продукта.

Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса и графически. Константа скорости реакции изменялась в соответствии с уравнением Аррениуса и зависимость  $\lg k = f(1/T)$  выражалась прямой линией.

### Выводы

1. Получены и описаны новые полиамиды из малеинового ангидрида и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и его N, N'-диэтилзамещенного.
2. Найдены оптимальные условия их синтеза.
3. Определены порядок реакций и энергия активации.
4. Установлена возможность получения отверждающихся на ходу под влиянием воздуха и света пленок с высокой адгезией, что определяет целесообразность их применения для лаковых покрытий, а также в качестве склеивающих материалов.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
13 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. And erlin i, Atti d. R. Acad. dei Lincei [5], 3, I, 258, 1893, Gazzetta Chim. Italiana, 24, 403, 1894; R. M e y e r, J. M a i e r, Liebigs, Ann., 327, 11, 35, 1903.

### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF UNSATURATED POLYAMIDES

O. Ya. Fedotova, S. P. Brysina

#### S u m m a r y

The possibility of synthesis has been demonstrated of the heretofore undescribed linear and tridimensional polyamides from maleic anhydride (I) and the symmetric diaminodiarlylmethanes: 4,4'-diamino-3,3'-dimethylidiphenylmethane (II) and its N,N'-diethyl derivative (III).

The activation energy of the reaction of II and I is ~14.000—15 000 kcal/mole, the extent of the polycondensation ~16, the molecular weight ~5000.

The activation energy of the reaction of III and I is ~20000 kcal/mole, the extent of polycondensation ~30, the molecular weight ~9000.

Under the influence of air and light, on heating the melt and as a film in the cold, the polymers are capable of passing over into the non-melting and insoluble state. In the absence of light and air they retain their double bond and hence their solubility for 3—4 weeks.