

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

**О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин,  
Н. Ф. Пугачевская**

Синтез теплостойких полимеров и, в частности, полиамидов представляет исключительный интерес для многих отраслей промышленности. На основе большого экспериментального материала, накопленного в этой области, известно, что наличие ароматических ядер в молекуле полиамида придает ему жесткость, твердость и теплостойкость. Степень теплостойкости и твердости определяется, с одной стороны, числом ароматических ядер и их пространственным расположением, с другой — наличием разделяющих их алифатических групп, их числом и положением, а также количеством водородных связей между молекулами полиамидов, обусловленных наличием групп — NH—CO—.

В связи с этим представляет интерес синтез полиамидов с максимальным числом ароматических ядер в молекуле. Для этой цели были выбраны диамины ряда бензидина и диаминодифенилметана и диметиловый эфир терефталевой кислоты. Применение последнего для синтеза ароматических полиамидов в литературе не описано и представляет большой интерес, так как ароматическое ядро в этом эфире располагается в той же плоскости, в какой расположены ароматические ядра в бензидине и толидине, 4,4'-диаминодифенилметане и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметане.

Постепенным нагреванием расплава диамина и диметилтерефталата в токе инертного газа в обычных условиях, а затем в вакууме был получен ряд новых полиамидов: полидифенилтерефталамид (I), поли-3,3'-диметилдифенилтерефталамид (II), полидифенилметантерефталамид (III), поли-3,3'-диметилдифенилметантерефталамид (IV), имеющих т. пл. 380—500°. При этом были изучены зависимости молекулярного веса полимеров (рис. 1) и коэффициента омыления реакционной смеси от продолжительности реакции (рис. 2).

Приведенные рисунки отличаются тем, что кривые, изображенные на них, состоят из двух участков. Первый участок характеризует течение реакции в начальный период, когда получаются сравнительно низко-

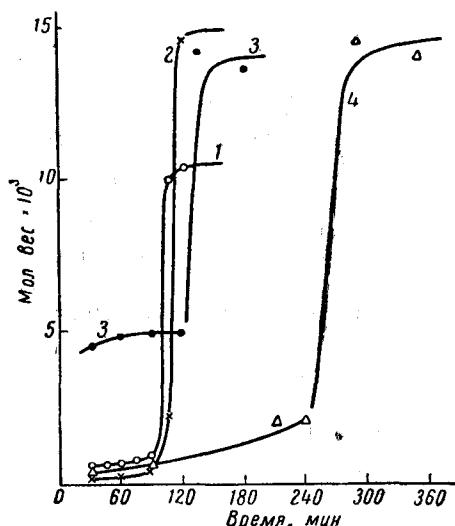
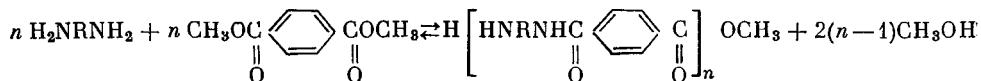


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полимеров от продолжительности реакции:

1 — полидифенилтерефталамид; 2 — поли-3,3'-диметилдифенилтерефталамид; 3 — полидифенилметантерефталамид; 4 — поли-3,3'-диметилдифенилметантерефталамид

молекулярные продукты реакции. Появление второго участка сопряжено с увеличением молекулярного веса полимера под влиянием повышенной температуры и вакуума, способствующих более полному удалению метилового спирта и более глубокому течению поликонденсации.

Реакция может быть выражена следующей общей схемой:



Таким образом, был установлен оптимальный режим проведения реакции в две стадии: 1) при обыкновенном давлении в токе инертного газа (аргона, углекислоты, азота),

при 190—200°; 2) при остаточном давлении 2—3 мм при более высокой температуре с подсогревом инертного газа.

Полученные полиамиды имеют линейное строение, что подтверждается опреде-

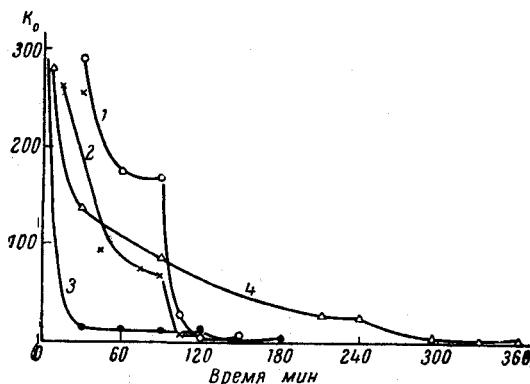


Рис. 2. Зависимость коэффициента омыления от продолжительности реакции (обозначения см. рис. 1)

лением концевых групп, а также совпадением величин молекулярных весов, определенных по концевым группам и вискозиметрическим способом. Полиамиды I, II и IV — кристаллические, III — аморфный, что доказано рентгенографическим исследованием. Полимеры обладают высокой механической прочностью; твердость по Бринелю колеблется в пределах 17—25 кГ/мм<sup>2</sup>. Термомеханические свойства полуцен-

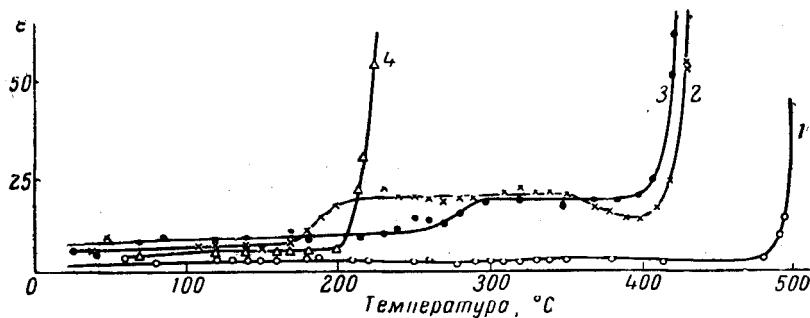
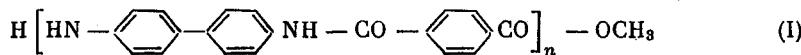


Рис. 3. Зависимость деформации полимеров от температуры (обозначения см. рис. 1)

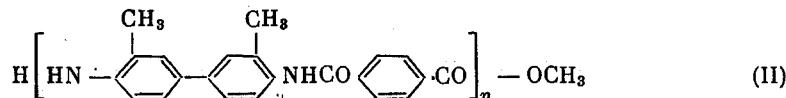
ных полиамидов определяли на приборе Журкова. Кривые зависимости деформации от температуры показывают устойчивость полимеров в пределах: I 500°, II 400°, III 400°, IV 200° (рис. 3). Молекулярные веса полимеров, определенные вискозиметрическим способом в трикрезоле и по концевым группам, лежат в пределах 10 000—14 000. Полимеры нерастворимы в обычных растворителях и растворимы лишь в трикрезоле и серной кислоте, причем в последней — с изменением химического строения (I растворим лишь в серной кислоте). Ниже приведено описание полученных полимеров.

### Полидифенилтерефталамид



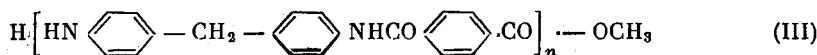
дает рентгенограмму линейного кристаллического полимера, т. пл.  $\sim 500^\circ$  с разложением, растворим только в конц. серной кислоте, мол. вес  $\sim 10\ 000$ .

### Поли-3,3'-диметилдифенилтерефталамид



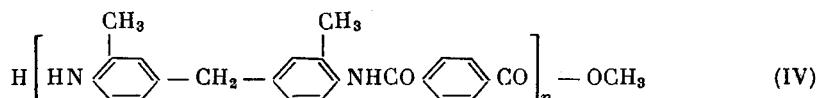
также кристаллический непрозрачный полимер желтоватого цвета с т. пл.  $440^\circ$  и мол. весом  $\sim 14\ 000$ , растворимый в трикрезоле.

### Полидиметилдифенилметантерефталамид



— кристаллический непрозрачный полимер желтоватого цвета с т. пл.  $420-425^\circ$  и мол. весом  $\sim 14\ 000$ , растворимый в трикрезоле.

### Поли-3,3'-диметилдифенилметантерефталамид



— аморфный стеклообразный полимер с т. пл.  $380-385^\circ$ .

Все полученные полимеры нерастворимы в обычных растворителях.

Таким образом, ароматические полiamиды, как и следовало ожидать, отличаются более высокой теплостойкостью, чем их арилалифатические аналоги из тех же диаминов и дикарбоновых кислот.

Теплостойкость полiamидов снижается от I ко II и от III к IV. При переходе от I к III сказывается пластифицирующее действие метиленовой группы между фенильными ядрами, вызывающее снижение температуры плавления почти на  $100^\circ$ . Меньшее влияние оказывают метильные группы, введенные в ядро в виде боковой цепи. В этом случае при переходе от I ко II и от III к IV дальнейшее снижение температуры плавления на  $40-45^\circ$  вызывается уменьшением межмолекулярного взаимодействия. Наряду с этим боковые группы в 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметане препятствуют образованию кристаллической структуры, нарушая симметрию, и III имеет аморфное строение.

Подобная зависимость свойств полiamидов от строения диаминов наблюдалась нами ранее в ряду полiamидов из тех же диаминов и дикарбоновых алифатических кислот (адипиновой и себациновой) [2-4].

### Экспериментальная часть

Синтез полiamидов из диметилтерефталата и указанных выше ароматических диаминов осуществляли в растворе и в расплаве.

В качестве растворителей были использованы различные органические соединения: трикрезол, спирты и другие, однако положительных результатов получено не было — полiamиды имели малый молекулярный вес и обладали невысокими температурами плавления. Используя метод поликонденсации в расплаве, удалось получить полимеры с высокими

температурами плавления. Свойства образующихся полиамидов, а именно их молекулярный вес и температура плавления, зависят от температуры реакции. При 200—250° получаются растворимые в крезоле полимеры с температурой плавления не выше 350°. После нагревания в течение 1—1,5 часа реакционная масса затвердевает и реакция практически прекращается на стадии образования сравнительно низкомолекулярного полимера. При проведении реакции при постепенно повышающейся температуре (т. е. когда реакционная смесь все время находится в расплавленном состоянии) и при применении вакуума удается получить высокоплавкие твердые полимеры. Ниже приводятся оптимальные условия получения описанных в данной работе полиамидов.

**Полидифенилтерофталамид (I).** Эквимолекулярные количества бензидина и диметилового эфира терефталевой кислоты помещали в автоклав, из которого воздух вытесняли инертным газом, нагревали при 190—200° в течение 1,5—2 час., затем температуру быстро поднимали до 500°, эвакуировали до остаточного давления 2—3 мм и выдерживали в этих условиях в течение 15 мин. Образующийся полимер охлаждали в токе инертного газа, измельчали, промывали ацетоном, высушивали в эксикаторе над хлористым кальцием и анализировали.

**Поли-3,3'-диметилдифенилтерофталамид (II).** Эквимолекулярные количества 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенила и диметилового эфира терефталевой кислоты помещали в автоклав, воздух из которого вытесняли инертным газом, и нагревали при 200—220° в течение 1,5 час., а затем температуру быстро поднимали до 360°, эвакуировали до остаточного давления 2—3 мм и нагревали реакционную смесь в течение 50 мин. Полимер охлаждали в токе инертного газа, извлекали из автоклава, измельчали, промывали горячим ацетоном, высушивали на воздухе и анализировали.

**Полидифенилметантерофталамид (III).** Эквимолекулярные количества 4,4'-диаминодифенилметана и диметилового эфира терефталевой кислоты помещали в автоклав, воздух из которого вытесняли инертным газом, и нагревали при 190—200° в течение 2 час., затем температуру быстро поднимали до 360°, эвакуировали до остаточного давления 2—3 мм и нагревали реакционную смесь при этой температуре 60 мин. Полимер охлаждали в токе инертного газа, извлекали из автоклава, измельчали, промывали горячим ацетоном, высушивали в эксикаторе и анализировали,

**Поли-3,3' -диметилдифенилметантерофталамид (IV).** Эквимолекулярные количества 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и диметилового эфира терефталевой кислоты нагревали в автоклаве, как описано выше, с тем отличием, что вторую стадию реакции при 360° проводили в течение 3—4 час. Полученный полимер охлаждали в токе инертного газа, измельчали, промывали горячим ацетоном, высушивали в эксикаторе и анализировали.

Таблетки для определения термомеханических свойств полимеров по методу Журкова изготавливали прессованием в прессформе под давлением 250—350 кГ/см<sup>2</sup> при 300°. Этим же способом изготавливали образцы для определения твердости по Бринелю.

Ввиду того что полимеры разлагаются при температуре вязкого течения, необходимо применять стабилизаторы, в отсутствие которых указанный способ переработки является единственным.

### Выходы

1. Доказана возможность получения полиамидов с высокой теплостойкостью путем конденсации ароматических диаминов с диметиловым эфиром терефталевой кислоты.

2. Изучена кинетика реакции диметилового эфира терефталевой кислоты с бензидином, толидином, 4,4'-диаминодифенилметаном, 4,4'-ди-

амино-3,3'-диметилдифенилметаном, причем установлены оптимальные условия синтеза полiamидов с высокой теплостойкостью.

3. Описаны свойства и предложен способ переработки полученных полимеров.

4. Показан характер пластифицирующего действия метиленового мостика между ароматическими ядрами, а также заместителя в ядре (в молекуле диамина) на свойства исследованных ароматических полiamидов.

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

Поступила в редакцию  
24 II 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская, Авт. свид. № 127394.
2. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Е. М. Мордкович, Труды МХТИ, вып. 18, 1954, стр. 198.
3. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Труды МХТИ, вып. 20, 1955, стр. 158.
4. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Труды МХТИ, вып. 25, 1957, стр. 74.

#### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF AROMATIC POLYAMIDES

*O. Ya. Fedotova, I. P. Losev, Yu. P. Brysin, N. F. Pugachevskaya*

#### Summary

It has been shown that highly thermostable polyamides may be synthesized by condensation of aromatic diamines with dimethyl terephthalate. The kinetics of the reaction between dimethyl terephthalate and benzidine, toluidine, 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane have been investigated, the optimal conditions for the synthesis of the thermostable polyamides being established. The properties of the polymers and methods of their treatment have been described. The nature of the plasticizing action of the methylene bridge between the aromatic rings as well as of the substituent in the diamine nucleus on the properties of the aromatic polyamides has been revealed.