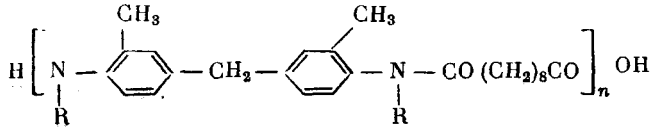
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том 2 1960 № 6

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ N и N′-ДИАЛКИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4′-ДИАМИНО-3,3′-ДИМЕТИЛДИФЕНИЛМЕТАНА С СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

О. Я. Федотова, Мао Бин-цюань

В развитие опубликованных исследований в области синтеза полиамидов из первичных и вторичных диаминов диарилметанового ряда и адипиновой кислоты [1, 2] в данной работе освещен вопрос синтеза и исследования свойств новых полимеров того же ряда из N,N′-диэтил-, дипропил-, дибутилзамещенных производных 4,4′-диамино-3,3′-диметилдифенилметана с себациновой кислотой.

Проводя поликонденсацию диэтил-, дипропил- и дибутилзамещенных диаминов с себациновой кислотой, мы получили три полиамида: поли-3,3′-диметилдифенилметансебацин-N,N′-диэтиламид (*I*), поли-3,3′-диметилдифенилметансебацин-N,N′-дипропиламид (*II*), поли-3,3′-диметилдифенилметансебацин-N,N′-дибутиламид (*III*), общей формулы



(где R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9), что установлено определением концевых групп.

Полученные полиамиды представляют собой прозрачные, стеклообразные продукты с желтоватым оттенком, легко растворимые в спирте, бензоле, ацетоне и других растворителях, обладающие адгезией к различным материалам: металлу, стеклу, ткани, дереву. Удельная вязкость их 0,5%-ных растворов составляет 0,04—0,05; молекулярные веса полиамидов, определенные по концевым группам, равны 2700—3100, а вискозиметрическим способом—3000—4000. Небольшая величина молекулярных весов находится в зависимости от величины алкильных радикалов, связанных с атомом азота, и объясняется пространственными затруднениями, возникающими при поликонденсации. При помощи турбидиметрического титрования удало сь установить, что полученные полиамиды (по сравнению с полиамидами из незамещенных при азоте диаминов) более полидисперсны по молекулярному весу (рис. 1). Однако наблюдается достаточно близкое совпадение молекулярных весов, найденных вискозиметрическим и химическим методами, что свидетельствует об относительно

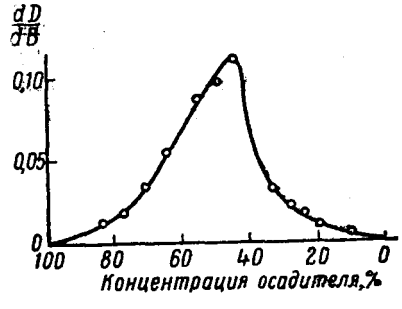


Рис. 1. Дифференциальная кривая, характеризующая полидисперсность полимера

невысокой полидисперсности. Температуры каплепадения, определенные в приборе Уббелодде, зависят также от числа углеродных атомов в радикале при атоме азота и составляют соответственно *I*—90°; *II* — 68°; *III* — 65°; температуры плавления в капилляре равны 63—65°, 56—58° и 52—54° соответственно.

При изучении условий реакции, дающих возможность получить более высокомолекулярные полимеры, было установлено, что реакционная

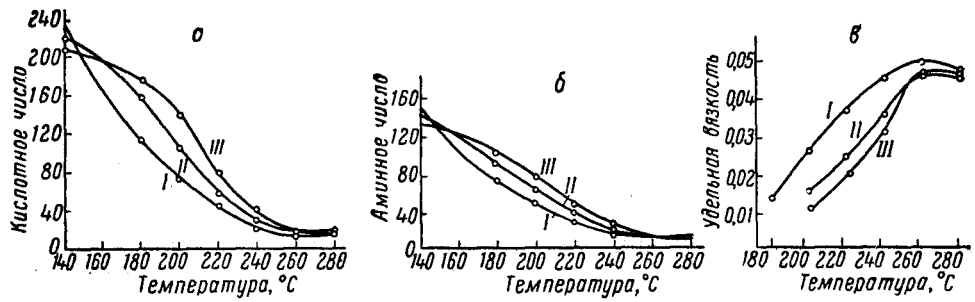


Рис. 2. Сравнительная реакционная способность диаминов, определяемая: *а* — зависимостью кислотных чисел реакционных смесей от температуры; *б* — зависимостью аминных чисел от температуры; *в* — зависимостью удельной вязкости полимера от температуры

способность диаминов снижается по мере увеличения числа углеродных атомов в радикале при атоме азота. Однако разница в реакционной способности диаминов почти исчезает при температуре 260° (рис. 2, *а*, *б*, *в*), являющейся оптимальной. При 260° получаются более высокомолекулярные полимеры; при 280° и выше наблюдается снижение молекулярного веса.

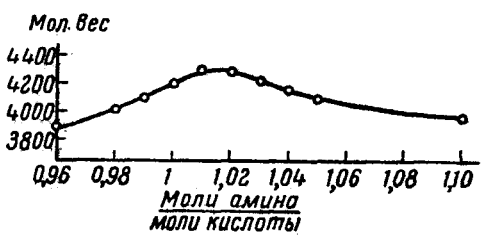


Рис. 3

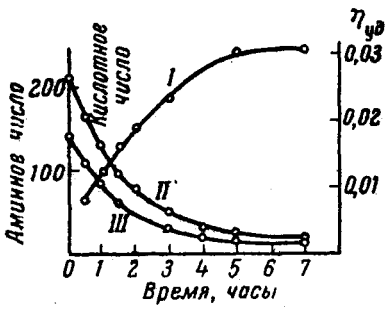


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полиамидов от соотношения исходных веществ
Рис. 4. Зависимость кислотных и аминных чисел и удельной вязкости от продолжительности поликонденсации *N,N'*-диэтил-3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана с себациновой кислотой

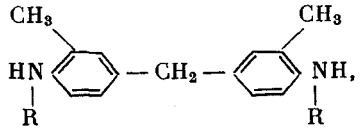
Известно, что ароматические диамины не образуют солей с дикарбоновыми кислотами. Вследствие летучести одного из компонентов (чаще всего — диамина) нарушается соотношение исходных веществ. Установлено [1], что при синтезе полиамидов из ароматических диаминов и дикарбоновых кислот целесообразно добавлять небольшой избыток диамина.

В данном случае также оказалось полезным для получения более высокомолекулярного полимера добавить 1—2% диамина (рис. 3), хотя разница в молекулярных весах невелика.

На примере реакции N, N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана была изучена кинетика реакции при 260°. Оказалось, что продукты

реакции, представляющие собой на низшей стадии поликонденсации густые, вязкие жидкости, постепенно превращаются в твердые, хрупкие, стеклообразные вещества. Процесс образования полимера практически заканчивается за 3—4 часа (рис. 4).

Результаты, изложенные в настоящей и предыдущей работах, позволяют сделать некоторые обобщения относительно синтеза и свойств поли-3,3′-диметилфенилметансебацин-N, N′-диалкиламидов, получающихся из себациновой кислоты и диаминов общей формулы



где R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9

Эти диамины весьма различны по своей реакционной способности, так как с возрастанием величины заместителя при атоме азота в значительной степени увеличиваются пространственные затруднения реакции: чем больше величина заместителя R, тем меньше степень поликонденсации в любой момент от начала процесса, хотя при проведении реакции при 260° абсолютные величины молекулярных весов *II* и *III* очень близки (2810 и 2950 соответственно).

Помимо существенного влияния на процесс поликонденсации, строение используемых диаминов в значительной степени определяет и свойства полиамидов: их растворимость, температуру плавления, внешний вид и другие свойства, связанные с величиной межмолекулярных сил и плотностью упаковки полимерных цепей. Например, молекулы поли-3,3′-диметилдифенилметансебацинамида прочно связаны водородными связями, вследствие чего полимер не растворяется в обычных органических растворителях. По той же причине полимер имеет высокую температуру плавления (248°). Наконец непрозрачность, фарфороподобность, раковистый излом, свойственный этому полимеру,— явление, присущее лишь высокоупорядоченным формам.

В молекулах полиамидов, полученных из N, N′-замещенных диаминов, количество межмолекулярных связей резко снижается, а поэтому они стеклообразны, легко растворимы и низкоплавки. При переходе от незамещенного полиамида к этилзамещенному наблюдается резкое снижение температуры плавления, являющееся следствием исчезновения водородных связей. Дальнейшее увеличение числа углеродных атомов в заместителе при атоме азота вызывает незначительное снижение температуры плавления, имеющее своей причиной большую рыхлость упаковки полимерных цепей. Интересной особенностью является то обстоятельство, что температуры плавления описанных полимеров близки по значению к температурам плавления для соответствующего ряда полимеров из тех же диаминов и адипиновой кислоты [1,2]. Это, очевидно, следует объяснить тем, что в ряду N-замещенных полиамидов, у которых отсутствуют водородные связи, температура плавления зависит, как и у карбоцепных полимеров, главным образом от молекулярного веса, наличия боковых ответвлений и их величины.

Экспериментальная часть

Для проведения поликонденсации смесь эквимолекулярных количеств диамина и себациновой кислоты загружали в трехгорлую колбу или специальную пробирку с отводом, обогреваемую посредством сплава Вуда. Реакцию проводили вначале при обычном давлении в атмосфере инертного газа (углекислоты) в течение 5 час., а затем нагревали 2 часа в вакууме. Исследование влияния продолжительности реакции производили путем последовательного отбора проб и определения кислотных чисел,

аминных чисел в неводных растворах и удельной вязкости 0,5%-ных спиртовых растворов. Определение молекулярных весов производили химическим методом по концевым группам и вискозиметрически; расчет проводили по формуле $\eta_{уд}/c = KM$, где $K = 11 \cdot 10^{-4}$ (определено для метанольных растворов полиамидов этого ряда [1]) и по уравнению Коршака и Павловой [3] для растворов полиамидов в метаноле $\eta/c = 3{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0{,}96}$ при $c = 5$ *г/л*, причем величины молекулярных весов, вычисленные по тому и другому уравнению, довольно близко совпадают. Например, при определении зависимости молекулярного веса от продолжительности реакции при 260° для системы N,N′-диэтилзамещенный диамин — себациновая кислота получены следующие результаты (см. таблицу).

Молекулярные веса полиамидов

Продолжительность реакции, часы	Мол. вес по [1]	Мол. вес по [3]	Продолжительность реакции, часы	Мол. вес по [1]	Мол. вес по [3]
0,5	790	800	3	1910	1790
1	1120	1070	4	2220	2200
1,5	1350	1290	5	2550	2560
2	1560	1520	7	2570	2580

Исследование полидисперсности полимеров производили путем турбидиметрического титрования. Полимер осаждали из разбавленного раствора (0,01% в ацетоне) добавлением осадителя (дистиллированная вода); при этом определяли адсорбцию света образующейся суспензией, и расчет производили по формуле $I/I_0 = f(v)$, где I_0 — начальная интенсивность света после прохождения через кювету, заполненную раствором; I — интенсивность после образования суспензии, v — концентрация осадителя. В координатах D (оптическая плотность) — B (концентрация осадителя в %) строят интегральную кривую dD/dB, а по ней дифференциальную в координатах dD/dB к B.

Выводы

1. Впервые синтезированы и описаны поли-3,3′-диметилдифенилметансебацин-N,N′-диэтил,-дипропил,-дибутиламиды.

2. Изучены условия поликонденсации и сравнительная реакционная способность диаминов в зависимости от числа углеродных атомов в радикале при атоме азота.

3. Сопоставлены свойства полученных полиамидов, зависящие от величины радикала при атоме азота, а также от исчезновения водородных связей. В частности, установлена не обычная для полиамидов зависимость температур плавления не от числа углеродных атомов в радикале кислоты, а главным образом от молекулярного веса, наличия и величины боковых ответвлений.

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

Поступила в редакцию 7 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов, Ж. общей химии, 28, 775, 1958.
2. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскаров, Р. Г. Костина, Ж. общей химии, 29, 672, 1959.
3. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1107.

POLYCONDENSATION OF SOME *N*,*N*′-DIALKYL SUBSTITUTED 4,4′-DIAMINO - 3,3′-DIMETHYLMETHANE DERIVATIVES WITH SEBACIC ACID

O. Ya. Fedotova, Mao Bin-tsoan

Summary

Poly-3,3′-dimethyldiphenylmethanesebacyl-*N*,*N*′-diethyl-, -dipropyl and -dibutyl amides have been synthesized and described for the first time.

The conditions of polycondensation and the relative reactivities of the diamines with respect to the number of carbons in the radical at the nitrogen atom have been investigated.

The properties of the polyamides have been compared. They depend upon the size of the radical at the nitrogen atom and upon the disappearance of hydrogen bonds. In particular, an unusual for polyamides relationship between the melting point and the number of carbons in the acid radical and especially the molecular weight and presence and size of side chains has been established.