

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
И АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ  
НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ФАЗ. IV

*О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева*

Вопросы синтеза и исследования ненасыщенных полиамидов слабо освещены в литературе, однако некоторые попытки получения таких соединений описаны в работах наших и зарубежных ученых [1—5].

Целью работы, часть которой приводится в данном сообщении, было получение ненасыщенных полиамидов из дихлорангидрида фумаровой кислоты и ряда N,N'-диалкильных производных 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана методом межфазной поликонденсации и изучение некоторых закономерностей этой реакции.

Ненасыщенные полиамиды представляют большой теоретический и практический интерес, так как присутствие двойной связи создает возможность их дальнейших химических превращений. В свою очередь ароматический характер диаминов обуславливает получение теплостойких полиамидов.

Полимеры из фумаровой кислоты и тех же диаминов, полученные нами равновесной поликонденсацией в расплаве, имеют невысокий молекулярный вес и низкие температуры плавления. Метод межфазной поликонденсации, как известно, дает возможность получать полиамиды с более высоким молекулярным весом, чем равновесная поликонденсация. Наряду с этим проведение реакции при сравнительно низких температурах ( $20 \pm 2^\circ$ ) позволяет сохранить двойные связи и получить линейные полимеры, способные к дальнейшим химическим превращениям.

Так как скорость реакции, протекающей на границе раздела фаз, очень велика, то образование полимера заканчивается практически в первые минуты. Известно, что скорость взаимодействия N,N'-диалкилированных диаминов несколько меньше, чем неалкилированных вследствие их низкой реакционной способности.

Полученная нами зависимость удельной вязкости поли-N,N'-диэтил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамида и выхода полимера от продолжительности реакции хорошо согласуется с данными, полученными нами ранее [6].

Как видно из графика (рис. 1), рост цепи полимера заканчивается в течение 20 мин. Дальнейшее увеличение длительности реакции ведет лишь к небольшому повышению выхода полимера.

Показано, что избыток одного из компонентов мало влияет на удельную вязкость полимера, причем, как видно из табл. 1, небольшой избыток диамина (10%) способствует получению более высокомолекулярного продукта. По-видимому, это объясняется плохой растворимостью используемых диаминов в воде и затрудненной диффузией их через пленку поли-

мера, что приводит к положительному влиянию избытка диамина на молекулярный вес полимера. Опыты, проведенные с солянокислыми солями диаминов, хорошо растворимыми в воде и обеспечивающими более равномерное распределение диамина в реакционной среде, показали, что избыток одного из компонентов совершенно не влияет на удельную вязкость полимера.

Таблица 1

**Зависимость удельной вязкости поли- $N,N'$ -диэтил- и поли- $N,N'$ -дипропил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамидов от соотношения компонентов**

(Концентрация исходных компонентов 0,05 моль/л, растворитель — бензол; количество КОН — 2 моля на 1 моль основания диамина или 4 моля на 1 моль солянокислой соли диамина)

$N,N'$ -Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан		$N,N'$ -Дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан					
избыток компонента, моль, %	$\eta_{уд}^*$	основание		солянокислая соль		избыток компонента, моль, %	$\eta_{уд}^*$
		избыток компонента, моль, %	$\eta_{уд}^*$	избыток компонента, моль, %	$\eta_{уд}^*$		
Диамина	10	0,090	10	0,101	Солянокислой соли диамина	10	0,12
	5	0,080	5	0,076		5	0,14
	2	0,070	3	0,097		3	0,14
	1	0,080	1	0,086		1	0,14
	0	0,085	0	0,098		0	0,14
Дихлорангидрида	1	0,075	1	0,081	Дихлорангидрида	0,14	
	2	0,087	3	0,074		3	0,12
	5	0,071	5	0,080		5	0,14
	10	0,075	10	0,067		10	0,13

\* 0,5%-ного раствора полимера в бензole.

Соколов и Кудим [7] отмечали значение pH водной среды при межфазной поликонденсации ароматических диаминов с дихлорангидридами

ароматических кислот, причем наибольший молекулярный вес полимеров был получен ими в кислой среде.

При изучении влияния кислой и щелочной среды на процесс межфазной поликонденсации указанных выше ароматических диаминов с дихлорангидридом фумаровой кислоты нами было обнаружено, что максимум молекулярных весов полiamидов соответствует

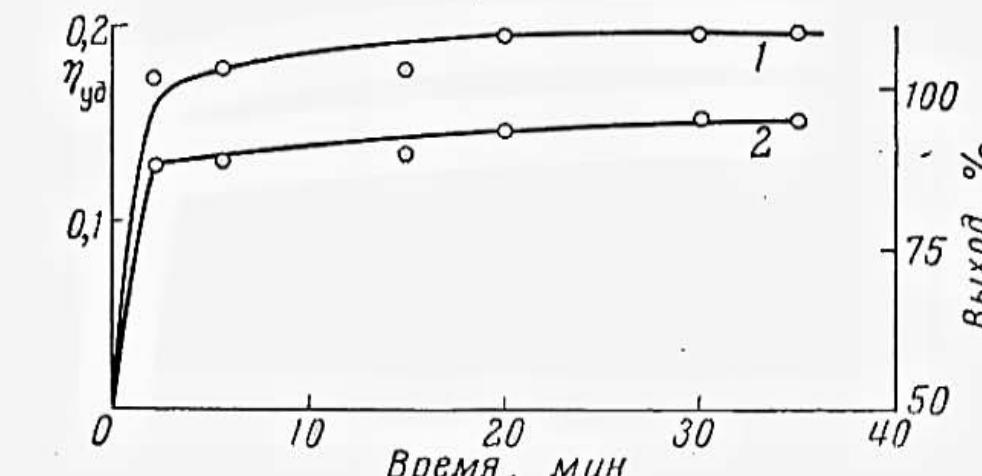


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на  $\eta_{уд}$  (1) и выход (2) поли- $N,N'$ -диэтил-3,3'-метилдифенилметанфумарамида

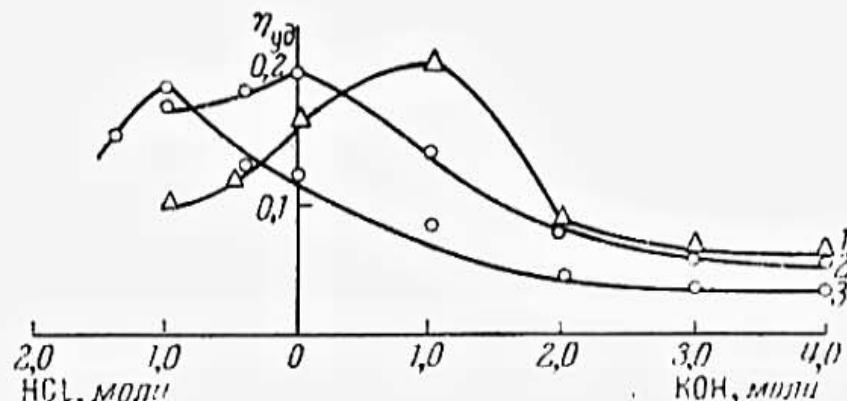
стествует проведению реакции в кислой среде (рис. 2). Однако обращает на себя внимание тот факт, что максимум молекулярного веса для различных диаминов соответствует разным значениям pH. Для  $N,N'$ -диэтилзамещенного полиамида максимум молекулярного веса соответствует проведению реакции в присутствии 1 моля щелочи на моль диамина (pH 1,6—1,8), для  $N,N'$ -дипропилзамещенного полиамида — без добавок кислоты или щелочи (pH 1,2—1,3), а для  $N,N'$ -дигутилзамещенного полиамида — при добавлении 1 моля соляной кислоты на 1 моль диамина. Эта зависимость согласуется с тем, что при увеличении длины заместителя основные свойства ароматических диаминов постепенно понижаются.

Известно, что в реакции межфазной поликонденсации большое значение имеет органический растворитель, способствующий диффузии ком-

компонентов и распределению их между двумя фазами, а также набуханию и проницаемости образующейся пленки полимера; поэтому выбор растворителя имеет большое значение. В качестве растворителей для дихлорангидрида фумаровой кислоты были использованы бензол, толуол, четыреххлористый углерод, гептан. Оказалось, что для получения полиамидов из N,N'-диалкильных производных, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и дихлорангидрида фумаровой кислоты лучшим растворителем является бензол.

Рис. 2. Влияние добавок кислоты и щелочи на  $\eta_{уд}$  полимеров из: 1 — N,N'-диэтил-; 2 — N,N'-дипропил- и 3 — N,N'-дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и дихлорангидрида фумаровой кислоты.

Концентрация исходных компонентов 0,05 моль/л; растворитель — бензол



Вопрос о том, должен ли органический растворитель растворять полимер или вызывать лишь его набухание, является дискуссионным [8—10]. В данном случае лучшие результаты давали те растворители, которые полностью растворяли полимер (бензол, толуол); в растворителях, не растворяющих полимер или вызывающих его набухание (четыреххлористый углерод, хлороформ, гептан), были получены полимеры с меньшей удельной вязкостью.

Что касается концентраций исходных компонентов, то, как видно из графиков (рис. 3, а, б и в), они не одинаковы для различных диаминов и растворителей, но лежат в довольно узком интервале 0,2—0,3 моль/л.

С целью увеличения поверхности раздела фаз и улучшения контакта между компонентами были проведены опыты с добавками различных эмульгаторов. Оказалось, что ионогенные эмульгаторы, такие как лау-

Таблица 2  
Влияние концентрации эмульгатора ОП-10 на удельную вязкость и выход поли-N,N'-диэтил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамида

(Концентрация компонентов 0,2 моль/л, растворитель — бензол)

Концентрация эмульгатора в водной фазе, вес. %	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора полимера в бензole	Выход полимера, %
Без эмульгатора	0,33	92
0,1	0,27	93
0,2	0,33	91
0,3	0,34	94
0,4	0,33	92
0,5	0,29	94
1	0,27	97

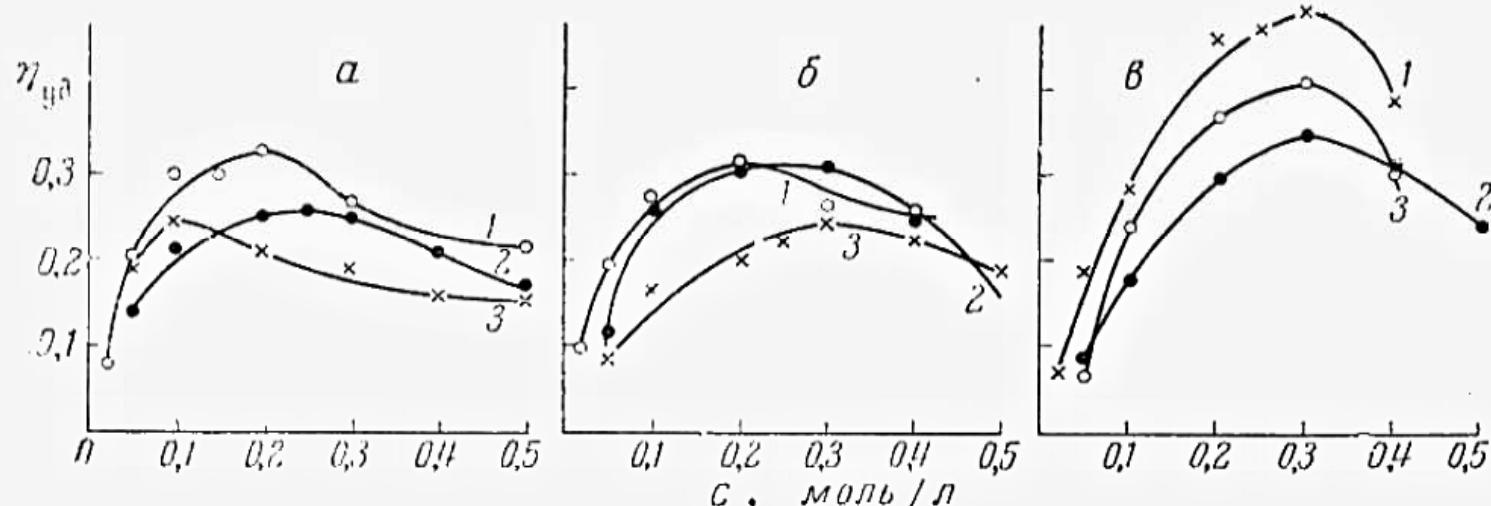


Рис. 3. Влияние концентрации реагирующих веществ и природы растворителей на удельную вязкость: а — поли-N,N'-диэтил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамида, б — поли-N,N'-дипропил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамида, в — поли-N,N'-дибутил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамида:

1 — бензол, 2 — толуол, 3 — четыреххлористый углерод

рилсульфат натрия, олеат натрия, сульфонат, выравниватель А (четвертичная аммониевая соль диэтиламинометильных производных полиэтиленгликоловых эфиров изооктилфенола) не дают положительных результатов. В присутствии неионогенного эмульгатора ОП-10 удалось получить полимеры с несколько большим молекулярным весом.

В табл. 2 представлены данные, характеризующие влияние концентрации эмульгатора ОП-10 на процесс поликонденсации при получении поли-*N,N'*-диэтил-3,3'-диметилдифенилметанфумарамида.

## Экспериментальная часть

**Исходные материалы.** Используемые диамины, полученные по методике, описанной нами ранее [11], подвергали дополнительной очистке перекристаллизацией и они имели следующие константы: *N,N'*-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, т. пл. 93°; *N,N'*-дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, т. пл. 54°; *N,N'*-дигидро-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, т. пл. 62°.

Дихлорангидрид фумаровой кислоты был получен по методу Киридиса [12] из малеинового ангидрида и дихлорангидрида фталевой кислоты, т. кип. 160—161°/754 мм,

52°/12 мм,  $n_D^{18}$  1,500. Чистота полученного продукта 99,8%. Растворители были высушены и перегнаны.

**Методика.** Реакцию межфазной поликонденсации проводили в простом реакционном сосуде с мешалкой при постоянной скорости перемешивания, равной 4000 об/мин.

20 мл раствора дихлорангидрида фумаровой кислоты определенной концентрации в органическом растворителе приливали при перемешивании к 20 мл водной суспензии диамина, содержащей добавки щелочи или кислоты, в зависимости от характера применяемого диамина. (Опыты проводили при эквимолекулярном соотношении компонентов, за исключением некоторых случаев, которые оговорены особо.) После слияния растворов перемешивание вели в течение 30 мин. при  $20 \pm 2^\circ$ . В случае *N,N'*-диэтилзамещенного диамина в водную фазу добавляли KOH в виде 0,5 н. раствора в количестве 1 моля KOH на 1 моль диамина. Реакции с *N,N'*-дипропилзамещенным диамином проводили без каких-либо добавок, а при проведении реакции с *N,N'*-дигидро-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном в водную фазу добавляли 0,5 н. раствора HCl в количестве 1 моля на 1 моль диамина.

В зависимости от природы органического растворителя получали полимеры в виде раствора или сильно набухшего геля. После отгонки органического растворителя с водяным паром полимер, получавшийся в виде толстой пленки, измельчали, промывали большим количеством воды до отрицательной реакции на ион хлора в промывных водах. Полимер отмывали от мономеров горячим 30%-ным метиловым спиртом и высушивали в вакуум-экскаторе сначала над хлористым кальцием, а затем над пятиокисью фосфора до постоянного веса.

Хорошая растворимость и плавкость *N,N'*-диалкилированных линейных полимеров обеспечивает возможность их переработки. На основе указанных полимеров можно получать прозрачные, довольно прочные пленки и литьевые изделия. Температуры плавления полимеров приведены в табл. 3

## Выводы

1. Методом поликонденсации на границе раздела фаз впервые получены и описаны полимеры из *N,N'*-диэтил-, *N,N'*-дипропил-, *N,N'*-дигидро-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и дихлорангидрида фумаровой кислоты.

2. Изучено влияние продолжительности реакции, избытка исходных компонентов, реакции среды, природы органических растворителей и концентраций исходных компонентов на удельную вязкость растворов полимеров.

3. Показано, что указанные выше полиамиды получаются с наибольшим молекулярным весом в кислой среде.

4. Установлено, что эмульгатор ОП-10 оказывает незначительное влияние на увеличение удельной вязкости и выхода полимера, а ионогенные эмульгаторы (лаурилсульфат натрия, олеат натрия, сульфонат, выравниватель А), наоборот, снижают молекулярный вес и выход полимера.

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

Поступила в редакцию  
15 VIII 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2174619, 1939; Chem. Zbl., 1940, I, 1428.
2. Франц. пат. 824548, 1937; Chem. Zbl., 1938, II, 2207.
3. R. Mihail, S. Bittman, A. Rizea, J. Polymer Sci., 30, 423, 1958.
4. О. Я. Федотова, С. П. Брысина, Высокомолек. соед., 2, 875, 1960.
5. Г. С. Колесников, А. С. Малошицкий, Высокомолек. соед., 2, 1119, 1960.
6. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
7. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 698, 1960.
8. E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., 40, 289, 1959.
9. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 2, 710, 1960.
10. W. M. Eageckson, J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.
11. О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.
12. Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Изд. ин. лит., 1952, стр. 464.

---

#### SOME PROPERTIES OF AROMATIC AND ARYLALIPHATIC POLYAMIDES PREPARED BY INTERFACIAL CONDENSATION

O. Ya. Fedotova, I. P. Losev, N. M. Kozireva

#### Summary

Poly-N,N'-diethyl-3,3'-dimethyldiphenylmethanefumaramide, poly-N,N'-dipropyl-3,3'-dimethyldiphenylmethanefumaramide and poly-N, N'-dibutyl-3, 3'-dimethyl-diphenylmethanefumaramide have been prepared from N, N'-dialkylated aromatic diamines and fumaryl dichlorides by the interfacial polycondensation method and their properties have been described. The effect of the reaction time, component ratio, acidity and alkalinity of the medium, the nature of the organic solvents and the concentration levels of the initial components upon the specific viscosity of the polymer solutions has been investigated. It was found that polyamides with higher molecular weights are obtained in acidified benzene. The polyamides dissolve well and melt within the limits 200—230° depending upon the length of the substituent at the nitrogen atoms and can be used for the preparation of films and molded articles.

---