

УДК 541.64:678.675:678.01:53

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ЗВЕНЕ  
ПРОСТЫЕ ЭФИРНЫЕ СВЯЗИ****Г. С. Колесников**, *О. Я. Федотова, И. А. Донецкий,  
Л. Т. Фокина*

В настоящее время уделяется большое внимание синтезу новых типов полиамидов, содержащих в элементарном звене алифатические радикалы длиной от  $C_{12}$  до  $C_{24}$  и обладающих повышенной эластичностью и химической устойчивостью. С этой точки зрения представляют также интерес полиамиды, содержащие атом кислорода между радикалами как алифатическими, так и ароматическим и алифатическим [1], т. е. полиэфироамиды.

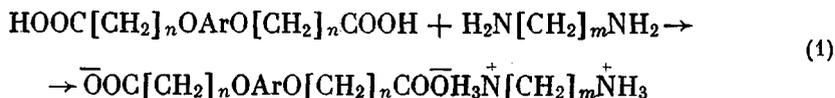
Описано применение в качестве исходных веществ различных ариналифатических дикарбоновых кислот и диаминов, содержащих простые эфирные связи. Так, ранее были описаны ариналифатические дикарбоновые кислоты, содержащие простые эфирные связи: ди-(4-карбоксиметоксибензил)метан, ди-(4-карбоксиметоксибензил)оксид, 1,2-ди-(4-карбоксиметоксибензил)этан и др. Из солей этих кислот с гексаметилендиамином и декаметилендиамином поликонденсацией в расплаве были получены полиамиды [2, 3]. Наряду с ариналифатическими дикарбоновыми кислотами, содержащими простые эфирные связи, описано также применение в качестве исходных веществ диаминов различного строения, содержащих простые эфирные связи (полученных восстановлением ди(β-цианэтокси)дифенолов), таких, как 4,4'-ди(γ-аминопропокси)дифенил, ди(4-γ-аминопропокси)дифенил)метан, 1,2-ди-(4-γ-аминопропокси)дифенил)этан. Из солей этих диаминов с адипиновой и себадиновой кислотами поликонденсацией в расплаве получены полиамиды [4].

В данной работе описан синтез и свойства ранее неизвестных ариналифатических полиамидов, отличающихся длиной алифатического радикала как в кислотном, так и в аминном остатке, наличием различных ароматических радикалов, соединенных с алифатическими радикалами простой эфирной связью. Наличие простой эфирной связи между ароматическими и алифатическими радикалами приводит к повышению гибкости и эластичности полимеров [5], присутствие же в макромолекуле ароматических радикалов обуславливает повышение прочности и теплостойкости. Таким образом, сочетая в исходных компонентах ароматический радикал, простую эфирную связь и алифатический радикал с различным числом метиленовых групп, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых полиамидов.

В качестве исходных веществ для синтеза ариналифатических полиамидов, содержащих простые эфирные связи, нами были использованы соли диаминов и дикарбоновых эфирокислот, отличающихся как строением ароматического, так и длиной алифатического радикала, а также свободные эфирокислоты и ароматические диамины. Ранее мы описали методику синтеза и свойства ариналифатических дикарбоновых эфирокислот [6].

Соли дикарбоновых эфирокислот и алифатических диаминов. Известно, что состав солей алифатических диаминов и дикарбоновых кислот не зависит от соотношения исходных веществ при синтезе солей. Большинство описанных в литературе солей представляет собой средние соли; лишь для гидразина и некоторых дикарбоновых кислот были получены как средние так и кислые соли, в зависимости от соотношения компонентов [7].

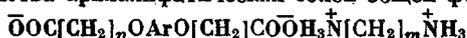
Образование аммонийного соединения из дикарбоновой кислоты и диамина в растворе происходит в результате присоединения протона карбоксильной группы к аминогруппе с образованием аммонийного катиона по следующей схеме:



Ввиду того, что некоторые из полученных нами дикарбоновых кислот растворимы в спирте, ацетоне и диоксане при повышенных температурах (исключение составляют кислоты: 2,2-ди-(4-ζ-карбоксихексоксифенил)пропан;

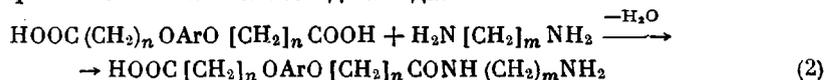
Таблица 1

Свойства арилалифатических солей общей формулы



Кислота	Выход, %	Элементарный состав, %						Кислотное число		Т. пл. °С
		найдено			вычислено			най-дено	вычис-лено	
		С	Н	N	С	Н	N			
<b>Этилендиамин</b>										
2,2-Ди-(4-δ-карбоксиву-токсифенил) пропан	98	67,6	8,72	4,8	68,1	8,81	5,13	96	102	97—100
2,2-Ди-(4-ζ-карбоксихексоксифенил) пропан	94	69,4	9,1	4,32	70	9,33	4,67	89	93	102—104
2,2-Ди-(4-ζ-карбоксоктоксифенил) пропан	86	70,4	9,59	4,0	71,6	9,77	4,27	85	86	107—109
2,2-Ди-(4-χ-карбоксидекоксифенил) пропан	81	72,0	9,9	3,6	72,3	10,6	3,98	72	79,5	111—114
<b>1,6-Гексаметилендиамин</b>										
2,2-Ди-(4-δ-карбоксиву-токсифенил) пропан	92	67,8	8,77	5,0	68,1	8,81	5,13	90	93	118—121
2,2-Ди-(4-ζ-карбоксихексоксифенил) пропан	90	67,2	9,51	4,1	71,6	9,77	4,27	88	86	129—231
2,2-Ди-(4-ζ-карбоксоктоксифенил) пропан	84	72,1	10,2	3,67	72,3	10,6	3,98	77	79,5	124—136
2,2-Ди-(4-χ-карбоксидекоксифенил) пропан	86	74,0	11,8	3,3	74,4	12,1	3,66	69	73,0	128±10
<b>1,10-Декаметилендиамин</b>										
2,2-Ди-(4-ζ-карбоксихексоксифенил) пропан	85	73,6	12,8	3,1	74,2	13,2	3,37	63	68	159—161

2,2-ди-(4-ζ-карбоксопентоксифенил)пропан; 2,2-ди-(4-ζ-карбоксооктоксифенил)пропан; 2,2-ди-(4-χ-карбоксидекоксифенил)пропан) и имеют большие значения констант ионизации [6], а образование солей в растворе диамина и дикарбоновой кислоты протекает при температуре растворения последней, можно было бы предположить, что наряду с реакцией (1) происходит ацилирование амина кислотой до амида:



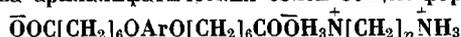
Однако, как показали результаты гидролиза солей на основе 1,4-ди-(ζ-карбоксихексокси)бензола, 4,4'-ди-(ζ-карбоксихексокси)дифенила и этилендиамина, гексаметилендиамина и декаметилендиамина 36%-ной соляной кислотой на холоду, предпочтение следует отдать схеме (1). В результате гид-

ролиза солей во всех случаях количественно были выделены исходные дикарбоновые кислоты, элементарный состав которых, значения кислотных чисел и температуры плавления хорошо совпадают со значениями этих констант, установленными нами ранее [6]. Таким образом, предположение о протекании процесса ацилирования в данном случае не подтверждается экспериментально.

Полученные соли представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде или спирте и диоксане в зависимости от строения исходной кислоты. Их спиртовые растворы при потенциометрическом титровании имеют нейтральную реакцию.

Таблица 2

Свойства ариалифатических солей общей формулы



Кислота	Выход, %	Элементарный состав, %						Кислотное число		Т. пл., °С
		найдено			вычислено			най-дено	вычис-лено	
		С	Н	N	С	Н	N			
<b>Этилендиамин</b>										
1,2-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	89	80,0	9,59	8,36	81,2	10,10	8,58	129	132	130—132
1,3-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	86	81,01	10,33	8,62	81,2	10,16	8,58	128	132	143—145
1,4-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	92	81,2	10,0	8,42	81,2	10,16	8,58	126	132	159—161
4,4'-Ди-(ζ-карбоксигексокси) дифенил	94	67,0	8,12	5,44	67,2	8,37	5,57	114	117	210
<b>1,6-Гексаметилендиамин</b>										
1,2-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	88	63,4	9,48	5,64	64,7	9,55	5,82	115	116	157—159
1,3-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	84	64,1	9,5	5,81	64,7	9,55	5,82	112	116	127—128
1,4-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	91	64,3	9,54	5,79	64,7	9,55	5,82	109	116	157—158
4,4'-Ди-(ζ-карбоксигексокси) дифенил	92	69,2	8,89	5,0	70,1	8,95	5,02	107	102	215—219
<b>1,10-Декаметилендиамин</b>										
1,2-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	86	66,6	9,8	5,11	66,9	10,2	5,22	101	104	124—126
1,3-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	82	66,8	9,9	5,0	66,9	10,2	5,22	98	104	104—105
1,4-Ди-(ζ-карбоксигексокси) бензол	90	66,4	9,6	5,1	66,9	10,2	5,22	96	104	140—141
4,4'-Ди-(ζ-карбоксигексокси) дифенил	88	70,0	9,13	4,2	70,2	9,45	4,46	87	93	146—147

Образование солей происходит при сливании растворов дикарбоновых эфирокислот и диаминов в соответствующих растворителях.

Элементарный состав, кислотные числа и температуры плавления солей приведены в табл. 1 и 2.

При рассмотрении влияния длины алифатического радикала в дикарбоновой кислоте (табл. 1) на свойства солей оказалось, что способность их к кристаллизации значительно понижается с увеличением длины алифатического радикала.

Так, в процессе вливания растворов 2,2-ди-(4-δ-карбоксибутоксифенил)пропана и этилендиамина сразу выпадает белый кристаллический осадок соли, а при получении соли из 2,2-ди-(4-χ-карбоксидекоксифенил)пропана и этилендиамина вначале выпадает маслянистая жидкость,

Таблица 3

## Условия синтеза и свойства ариалифатических полиамидов

Элементарное звено	Продолжительность поликонденсации, часы *	Температура реакции, °С	Выход, %	Кислотное число	Аминное число	$\eta_{уд}$	Мол. вес **	$n$	Т. пл., °С ***
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$	3	180—250	91	3,1	2,0	1,0	18600	45	220—230
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	4	180—250	93	2,15	1,4	1,57	26200	63	200—210
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}-$	4	160—250	94	2,47	1,6	1,27	22500	54	180—190
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-$	4	150—250	97	4,35	2,8	0,48	12800	33	210—220
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	5	170—250	91	3,3	2,1	0,84	17000	41	190—200
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-$	5	140—230	93	3,01	2,0	0,78	18100	43	170—180
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$	5	160—240	96	4,0	2,6	0,56	14000	34	180—190
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	6	140—230	92	3,02	1,9	0,88	18500	45	160—170
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-$	6	120—220	97	2,82	1,8	0,86	19800	48	140—150
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$	3	230—300	86	4,65	3,4	0,39	12000	24	280—290
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	3	240—320	92	2,55	1,6	0,93	22000	53	240—250
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-$	3	160—240	90	3,75	2,4	0,52	14900	36	210—220

\* Во всех случаях после указанной продолжительности реакции реакционную смесь 4 часа нагревали в вакууме. \*\* Определен по концевым группам. \*\*\* Определена из термомеханических кривых.

которая закристаллизовывается лишь через 12 час. при пониженной температуре; выход соли значительно уменьшается. Наряду с этим наблюдается постепенное повышение температуры плавления солей одного и того же диаминна (табл. 1) с различными кислотами по мере увеличения длины алифатического радикала в кислоте. При увеличении длины алифатического радикала в диамине, связанном с одной и той же кислотой, наблюдается менее значительное повышение температуры плавления соответствующих солей. Повышение температуры плавления солей связано,

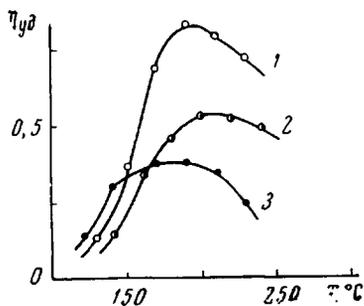


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\eta_{уд}$  от температуры поликонденсации 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола с гексаметилендиамином (1), этилендиамином (2) и декаметилендиамином (3)

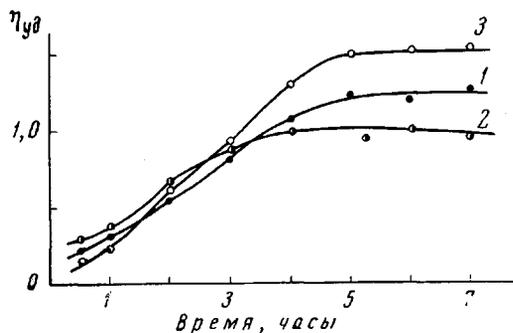


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\eta_{уд}$  от продолжительности поликонденсации 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола с декаметилендиамином (1), этилендиамином (2) и гексаметилендиамином (3)

по-видимому, с увеличением их молекулярных весов. Характерной особен-

ностью солей, содержащих в кислотном компоненте группу  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  между

ароматическими радикалами, является их растворимость в воде и спирте на холоду, что может быть объяснено лишь присутствием этой группы, облегчающей проникновение растворителя и понижающей энергию водородной связи, величину которой при достаточно высоком молекулярном весе солей (от 400 до 700) нельзя не учитывать. Интересно отметить, что введение двух конденсированных ароматических ядер между эфирными связями приводит к резкому повышению температуры плавления солей (примерно на 60—80°, табл. 2). Из данных, приведенных в табл. 2, можно судить о влиянии положения эфирной связи в ароматическом радикале кислоты: соли одного и того же диаминна и 1,2-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола плавятся при более низких температурах, чем соль того же диаминна и 1,3-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола или 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола, что согласуется с общими положениями о влиянии расположения заместителей в ароматическом ядре на температуру плавления.

Поликонденсация солей. С целью получения полиамидов средние соли (табл. 1 и 2) подвергали поликонденсации в расплаве. Условия синтеза полиамидов изучали для трех образцов солей, полученных из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола с этилендиамином, 1,6-гексаметилендиамином и 1,10-декаметилендиамином, причем установлено, что с повышением температуры реакции (до 220° в случае декаметилендиаминна и до 240° в случае гексаметилендиаминна) степень завершенности ее понижается (рис. 1). Это, по-видимому, связано с гидролизом солей при высоких температурах водой, образующейся при реакции, и испарением части диаминна из реакционной

смеси, что приводит к нарушению эквимолекулярности соотношения исходных веществ. Гидролиз соли диамина с более длинной алифатической цепью происходит несколько легче. Повышение температуры реакции в обоих случаях приводит к понижению удельной вязкости растворов образующихся полиамидов; отсутствие реакции декарбоксилирования и дезаминирования подтверждает высказанное выше предположение о гидролизе солей и удалении части диамина из реакционной смеси. Увеличивая продолжительность реакции и применяя ступенчатое повышение температуры, удается повысить молекулярный вес полиамидов, причем максимальное значение

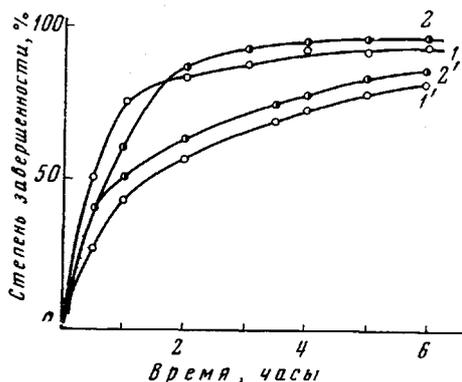


Рис. 3

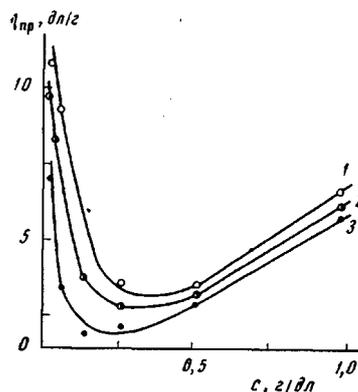


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени завершенности от продолжительности поликонденсации 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола с этилендиамином (1, 1') и гексаметилендиамином (2, 2'); 1, 2 — по кислотным числам, 1', 2' — по аминным числам

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  от концентрации раствора полиамидов, полученных из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и гексаметилендиамина (1), декаметилендиамина (2) и этилендиамина (3)

молекулярного веса достигается после нагревания в течение 6 час. при температурах от 140 до 270° (рис. 2) (температуру следует повышать с такой скоростью, чтобы реакционная смесь все время была в расплавленном состоянии).

Степень завершенности реакции устанавливали определением кислотных и аминных чисел (рис. 3, а и б). Было показано, что характер кривых одинаков для реакций образования полиамидов из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и гексаметилендиамина и этилендиамина, но значения степени завершенности для реакции с этилендиамином повышаются несколько быстрее, чем при реакции той же кислоты и гексаметилендиамина, что, по-видимому, определяется высокой реакционной способностью этилендиамина.

Для характеристики молекулярного веса полиамидов определяли удельную вязкость растворов полимеров в смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 1 по весу) при концентрации 5 г/л. Охарактеризовать полученные полиамиды характеристической вязкостью не представилось возможным, так как при разбавлении растворов наблюдается аномальная зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис. 4).

По экспериментально найденной методике получен ряд арилалифатических полиамидов с различными физико-химическими характеристиками (табл. 3 и 4). Как видно из табл. 3, полиамиды с максимальной удельной вязкостью получены из дикарбоновых эфирокислот и гексаметилендиамина. Это можно объяснить различной реакционной способностью аминогрупп в используемых диаминах, однако в полиамиде на основе этилендиамина понижение реакционной способности концевой аминогруппы, по-видимому, связано также с возможностью образования водородной связи с атомом кис-

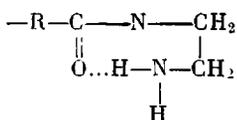
Таблица 4

## Условия синтеза и свойства ариалифатических полиамидов

112

Элементарное звено	Продолжительность поликонденсации, часы		Температура реакции, °С	Выход, %	η <sub>уд</sub>	Т. течения, °С
	в аргоне	в вакууме				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5	3	120—220	90	0,26	166—172
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5	3	120—200	81	0,21	156—159
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	3	120—200	82	0,24	150—156
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	3	120—200	74	0,31	144—146
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	3	130—200	78	0,48	160—170
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7	3	140—200	71	0,45	150—160
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7	3	140—200	76	0,29	120—130
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8	3	140—220	78	0,39	135—140
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8	3	170—220	69	0,36	170—180

лорда соседней амидной группы:



Гексаметилендиамин менее реакционноспособен, чем этилендиамин, однако расстояние концевой аминогруппы от соседней амидной достаточно велико, вследствие чего образование водородной связи затруднено и молекулярный вес полученных полимеров достаточно высок. Декаметилендиамин обладает меньшей реакционной способностью, чем этилендиамин, но вес

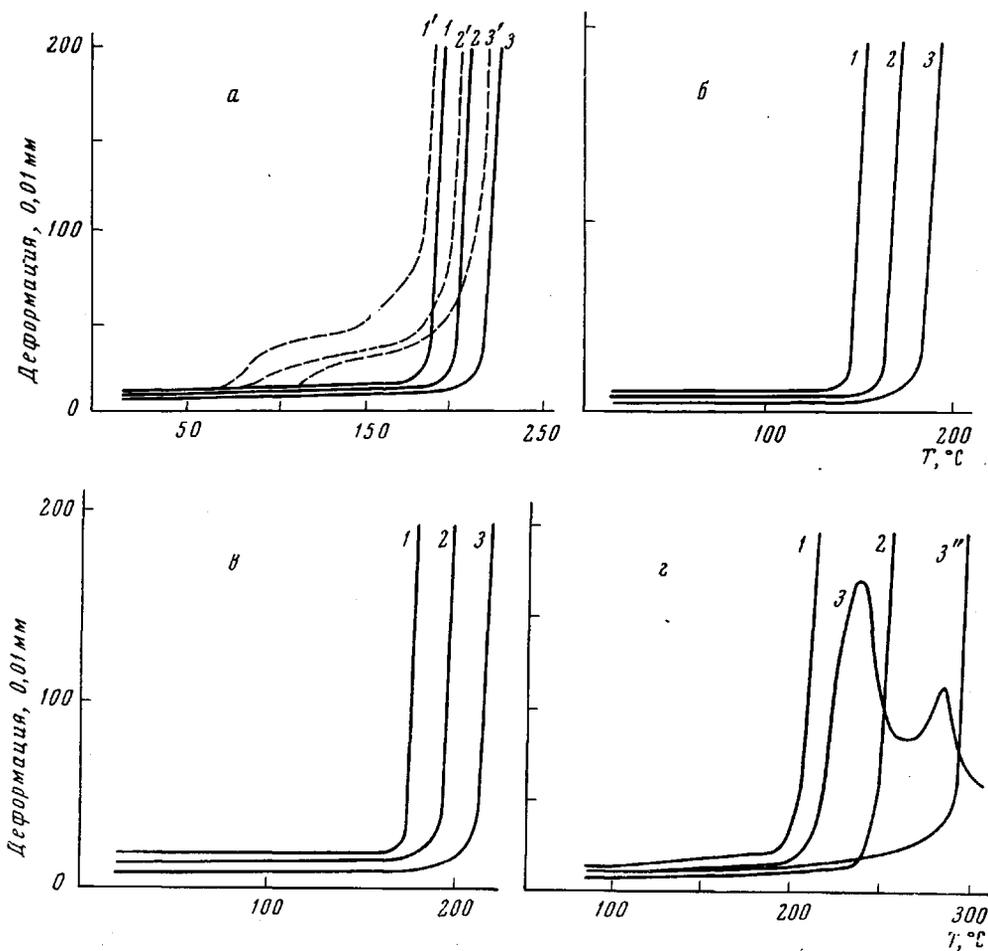


Рис. 5. Зависимость деформации полиамидов от температуры

Полиамид получен из декаметилендиамина (1), гексаметилендиамина (2) и этилендиамина (3) (1', 2', 3' — те же полиамиды, полученные охлаждением расплава) и: 4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)-бензола (а), 1,3-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола (б), 1,2-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола (в) и 4,4'-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)дифенила (г), 3'' — полиамид из этилендиамина, снятый в токе аргона

элементарного звена в этом случае достаточно высок, а следовательно, и средний молекулярный вес полимера также, и поэтому растворы полиамидов на его основе имеют удельную вязкость более высокую, чем растворы полиамидов из тех же кислот и этилендиамина.

Все полученные полиамиды непрозрачны, обладают исключительно большой поверхностной твердостью и плохой растворимостью (растворимы только в смеси фенола с тетрахлорэтаном).

Сопоставляя результаты термомеханических исследований (рис. 5, *a — г*), а также рентгеноструктурного анализа (рис. 6, *a* и *б*), можно сделать вывод о достаточно высокой степени упорядоченности структуры получаемых полиамидов. Непрозрачность, а также способность полиамидов давать нити с высокой эластичностью из расплава, способные к холодной вытяжке, подтверждают вывод, сделанный на основе рентгеноструктурного анализа о характере высокой степени упорядоченности структуры полиамидов.

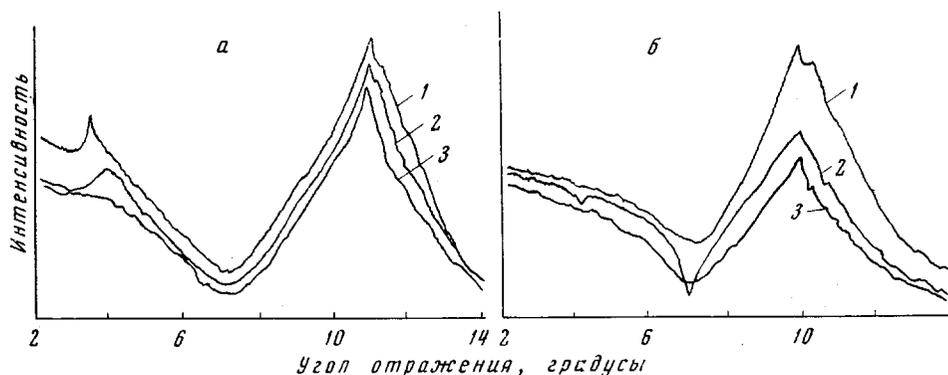


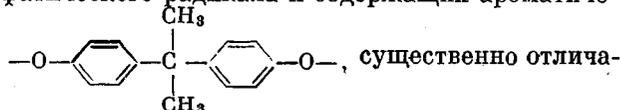
Рис. 6. Дифрактограммы полиамидов, полученных: *a* — из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола и: 1 — декаметилендиамина, 2 — гексаметилендиамина, 3 — этилендиамина; *б* — из 1,6-гексаметилендиамина и: 1 — 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола, 2 — 4,4'-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)дифенила, 3 — 1,2-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола

Как видно из рис. 5, *a — г*, увеличение длины алифатического радикала в диамине приводит к понижению температуры плавления полиамидов. У полиамида из 4,4'-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)дифенила и этилендиамина при снятии термомеханической кривой отчетливо наблюдается увеличение деформаций при 200° (рис. 5, *г*) с последующим понижением ее, что можно объяснить структурированием полиамида. Однако снятие кривой зависимости деформации от температуры в токе аргона обеспечивает нормальный процесс течения, свойственный полимерам с упорядоченной структурой (кривая 3'). Таким образом, характер кривой 3 (рис. 5, *г*) указывает не на деформацию, а на начало разложения при 250° и последующее сшивание при 300° в атмосфере воздуха.

С целью получения исследуемых образцов в аморфном состоянии расплавы, полученные из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола и этилендиамина, гексаметилендиамина и декаметилендиамина, быстро охлаждали жидким воздухом. Полученные образцы представляли собой прозрачные сплавы желтоватого цвета.

Как видно из рис. 5, *a*, характер термомеханических кривых полиамидов в результате такого быстрого охлаждения меняется, температура размягчения понижается, появляется область высокоэластического состояния (кривые 1', 2', 3'), характерная для аморфных полимеров. Картина аморфной структуры этих образцов полиамидов подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Полиамиды (табл. 4), полученные из дикарбоновых эфирокислот, имеющих различную длину алифатического радикала и содержащих ароматический радикал строения



существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам от полиамидов, описанных выше. По внешнему виду они представляют собой светло-желтые прозрачные продукты (исключение составляют полиамиды из 2,2-ди-( $\delta$ -карбокситбутоксифенил)пропана и этилендиамина или гексаметилендиамина, кото-

рые почти непрозрачны). Для всех полиамидов этого типа также были сняты зависимости деформаций от температуры (рис. 7, а и б). На дифрактограммах полиамидов из 2,2-ди-( $\beta$ -карбокситетраоксифенил)пропана с эти-

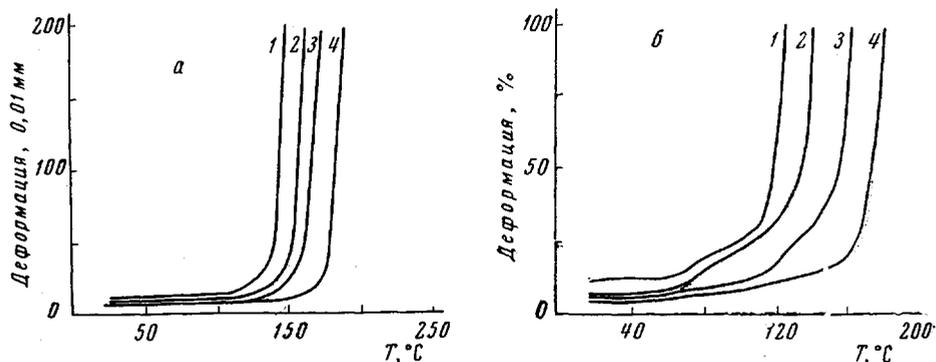


Рис. 7. Зависимость деформации полиамидов от температуры, полученных из этилендиамина (а) и гексаметилендиамина (б) и:

1 — 2,2-ди-(4- $\gamma$ -карбокситетраоксифенил)пропана, 2 — 2,2-ди-(4- $\zeta$ -карбокситетраоксифенил)пропана, 3 — 2,2-ди-(4- $\xi$ -карбокситетраоксифенил)пропана, 4 — 2,2-ди-(4- $\delta$ -карбокситетраоксифенил)пропана

лендиамином и гексаметилендиамином различимы два пика, соответствующие межплоскостным расстояниям 5,02 и 4,68; 4,81 и 4,23 Å; отношение интенсивностей этих пиков, равное соответственно 1,9 : 1,2 и 1,6 : 1 (рис. 8), свидетельствует о слабо выраженной кристаллической структуре этой группы полиамидов.

Для изучения термостойкости арилалифатических полиамидов была определена потеря веса при нагревании до 500° дериватографическим методом. Обнаружено, что все испытанные полимеры устойчивы в пределах до 300° (табл. 5).

Полиамиды из свободных дикарбоновых эфирокислот и ароматических диаминов. Получение полиамидов из описанных ранее [6] арилалифатических дикарбоновых эфирокислот, содержащих простые эфирные связи, и ароматических диаминов различного строения представляет большой интерес ввиду того, что последние придают полиамидам повышенную термостойкость.

Полиамиды этого типа не описаны и поэтому они представляют интерес как с точки зрения создания новых полимерных материалов, так и с точки зрения изучения зависимости свойств полиамидов от строения основного звена и, в частности, от наличия простой эфирной связи, расположенной между разнообразными ароматическими и алифатическими радикалами.

Недостатком синтеза полиамидов из свободных дикарбоновых кислот и ароматических диаминов в расплаве является неспособность последних образовывать соли с дикарбоновыми кислотами, вследствие чего строгое соблюдение эквимолекулярности соотношения реагентов затрудняется. В связи с этим при поликонденсации в расплаве ароматических диаминов и дикарбоновых эфирокислот образуются полимеры более низкого молекулярного веса, чем при поликонденсации солей.

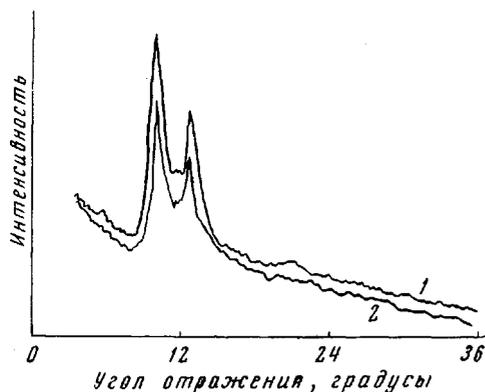


Рис. 8. Дифрактограммы полиамидов, полученных из 2,2-ди-(4- $\delta$ -карбокситетраоксифенил)пропана и: 1 — этилендиамина, 2 — гексаметилендиамина

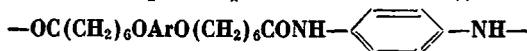
Таблица 5

Потеря веса образцами полиамидов общей формулы  
 $-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{OArO}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-$

Элементарное звено	Потеря веса при нагревании, вес. %				
	100°	200°	300°	400°	500°
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$	0	0	2	55	85
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	0	0	1	32,5	87
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-$	0	0	0	32,5	92,5
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	0	1	2,5	52,5	93,5
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	0	1	2	49,9	90
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	0	2	2,5	59	91
$\text{OC}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	0	0	0,3	57	84

Таблица 6

Условия синтеза и свойства арилатифатических полиамидов общей формулы



(Мольное соотношение исходных компонентов 1 : 1)

Кислота	Продолжительность поликонденсации, часы		Температура реакции, °С	Выход, %	$\eta_{\text{уд}}$	Т. пл., * °С
	в аргоне	в вакууме				
1,2-Ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензол	4	6	130—270	90	0,30	260—270
1,3-Ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензол	5	8	130—250	87	0,42	220—230
1,4-Ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензол	4	6	130—290	92	0,56	240—250
4,4'-Ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)дифенил	4	8	180—310	94	0,44	280—290
2,2-Ди-( $\zeta$ -карбоксигексоксидифенил)пропан	6	8	130—240	84	0,28	190—200

\* Определена из термомеханических кривых.

Нами были получены полиамиды с различными физико-химическими показателями (табл. 6, 7). Полиамиды с наибольшей удельной вязкостью раствора (5 г/л) в смеси фенол — тетрахлорэтан (1:1 по весу), равной 0,61 (табл. 7), были получены поликонденсацией 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и 4,4'-диаминодифенила при избытке кислоты 4 вес. % и поликонденсацией той же кислоты с *n*-фенилендиамином и 4,4'-диаминодифенилметаном при избытке диамина 4 вес. %. Необходимость применения избытка одного из реагентов связана с различной реакционной способностью, термической стабильностью и летучестью исходных веществ. Полиамид из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и *o*-фенилендиамина имел низкий молекулярный вес;  $\eta_{уд}$  раствора в смеси фенол — тетрахлорэтан составляла всего 0,06, а его температура плавления не превышала 70°. Более низкий молекулярный вес полиамидов из *орто*-изомера фенилендиамина по сравнению с *мета*- и *пара*-изомерами определяется строением диаминов и в частности положением функциональных групп, определяющих их реакционную способность. Что касается полиамидов, полученных из *n*-фенилендиамина и арилаллифатических дикарбоновых кислот (табл. 6), содержащих ароматические радикалы и атомы кислорода, расположенные в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях, то можно наблюдать аналогичное влияние расположения функциональных групп на молекулярный вес полиамидов. Введение между ароматическими радикалами группы  $-\text{SO}_2-$  приводит к понижению молекулярного веса и температуры плавления полиамида в связи с резким уменьшением основности диамина.

Все полученные продукты обладают очень высокой поверхностной твердостью, плохой растворимостью, легко дают из расплава прочные эластичные нити. Большая часть синтезированных полиамидов непрозрачна; исключение составляют полиамиды, полученные из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и *o*-фенилендиамина, а также из 2,2-ди-( $\zeta$ -карбоксигексоксидифенил)пропана и *n*-фенилендиамина.

В этих случаях были получены стеклообразные продукты с более низкой температурой плавления и более хрупкие, чем описанные ранее. Для полученных полиамидов были сняты зависимости деформаций от температуры (рис. 9, а и б).

Как известно, наиболее высокой кристаллическостью обладают полимеры с *n*-фениленовыми звеньями [7]; присутствие ароматических ядер, имеющих функциональные группы в *мета*- и *орто*-положении, затрудняет кристаллизацию полимеров.

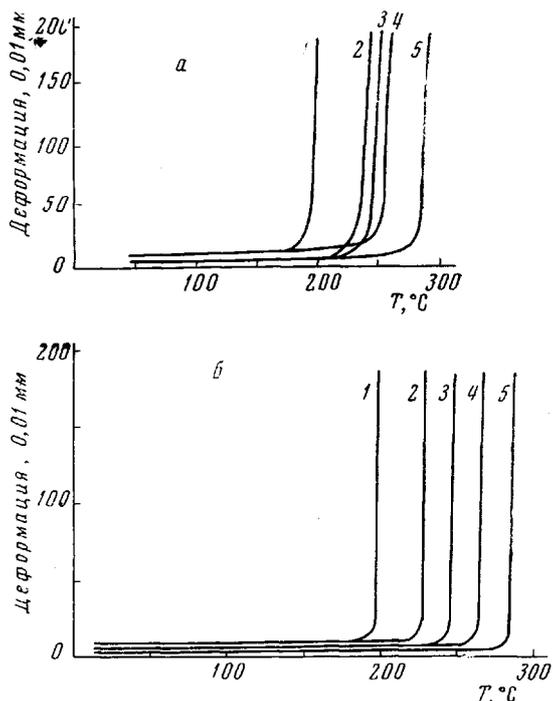
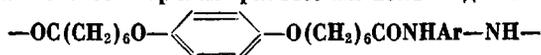


Рис. 9. Зависимость деформации полиамидов от температуры:

а — из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и: 1 — 4,4'-диаминодитолметана, 2 — 4,4'-диаминодифенилметана, 3 — 4,4'-диаминодифенилоксида, 4 — *m*-фенилендиамина; 5 — *n*-фенилендиамина; б — из 2,2-ди-(4- $\zeta$ -карбоксигексоксидифенил)пропана, 2 — 1,2-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола, 3 — 1,3-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола, 4 — 1,2-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола, 5 — 4,4'-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)дифенила

## Условия синтеза и свойства арилалифатических полиамидов общей формулы



Диамин	Мольное соотношение		Продолжительность поликонденсации, часы		Температура реакции, °С	Выход, %	Т. пл., °С	$\eta_{\text{уд}}$
	ди-амин	кис-лота	в аргоне	в вакууме				
<i>n</i> -Фенилендиамин	1	1	3	8	140—270	92	240—250	0,56
<i>m</i> -Фенилендиамин	1	1	18	6	170—270	87	230—240	0,44
<i>o</i> -Фенилендиамин	1	1	16	7	170—250	62	—	0,06
4,4'-Диаминодифенилметан	1	1+4	6	4	180—320	86	260—270	0,61
4,4'-Диаминодифенилметан	1+4	вес. %	6	4	170—250	89	200—210	0,86
4,4'-Диаминодифенилсульфон	1	1	10	6	170—250	81	70	0,02
4,4'-Диаминодифенилоксид	1	1	3	10	170—280	82	190—200	0,38
4,4'-Диаминодитолилметан	1	1	6	5	150—250	84	210—220	0,22

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные полиамиды имеют кристаллическую структуру, причем интенсивность пиков на дифрактограммах (рис. 10) уменьшается от полиамидов, полученных из *n*-фенилендиамина, к полиамам, синтезированным из *o*-фенилендиамина.

## Экспериментальная часть

Синтез солей алифатических диаминов и арилалифатических дикарбоновых кислот, содержащих простые эфирные связи. Соли получали сливанием 10%-ных растворов диамина и кислоты в 98%-ном изопропиловом спирте или в диоксане. После отделения от маточного раствора соли неоднократно промывали изопропиловым спиртом или диоксаном и высушивали в вакууме (100 мм) при 40° до постоянного веса. Соли из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола, 1,2-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола, 1,3-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и 4,4'-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)дифенила и алифатических диаминов были получены при температуре растворения дикарбоновых кислот.

Поликонденсация солей. Получение полиамидов проводили в ампулах, заполненных аргонном и запаянных, обогреваемых сплавом Вуда при температурах от 110 до 280° в течение 6—10 час., после чего в ампулах создавали вакуум (остаточное давление — 3—5 мм) и продолжали нагревание. Полиамиды очищали экстракцией низкомолекулярных продуктов реакции ацетоном. Полиамиды из 4,4'-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)дифенила и этилендиамина, гексаметилендиамина и декаметилендиамина очищали от низкомолекулярных продуктов реакции экстракцией диоксаном. Кислотные и аминные числа определяли потенциометрическим обратным титрованием растворов полиамидов в изопропиловом спирте растворами HCl и KOH в том же спирте, применяя рН-метр ЛП-58.

Поликонденсация арилалифатических дикарбоновых кислот, содержащих простые эфирные связи, с ароматическими диаминами. Полиамиды получали в конденсационных пробирках при переме-

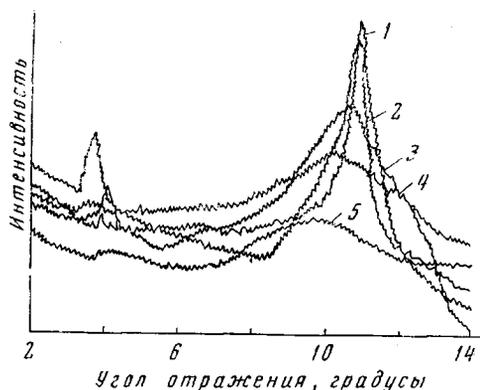


Рис. 10. Дифрактограммы полиамидов, полученных из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксигексокси)бензола и: 1 — *n*-фенилендиамина, 2 — 4,4'-диаминодифенила, 3 — 4,4'-диаминодифенилоксида, 4 — *m*-фенилендиамина, 5 — *o*-фенилендиамина

шивании реакционной смеси, в токе аргона, в две стадии. Поликонденсацию проводили при температурах от 130 до 320° при ступенчатом подъеме температуры. Первую стадию реакции проводили в течение 3—5 час., после чего в пробирках создавали вакуум (остаточное давление 3—5 мм). Полиамиды из ароматических диаминов очищали экстракцией низкомолекулярных продуктов реакции и исходных веществ ацетоном.

### Выводы

1. Синтезированы и описаны соли различных алифатических диаминов и дикарбоновых арилалифатических кислот, содержащих атом кислорода между ароматической и алифатической частью молекулы кислоты.
2. Установлено, что при получении солей не наблюдается ацилирования диамина кислотой, а происходит образование средних солей.
3. Показано влияние длины алифатического радикала как в диамине, так и в кислоте, а также простой эфирной связи между алифатическим и ароматическим радикалами в кислоте на свойства полученных солей.
4. Получен и описан ряд арилалифатических полиамидов, содержащих простую эфирную связь в макромолекуле, на основе указанных выше солей.
5. Получен и описан ряд арилалифатических полиамидов из различных дикарбоновых эфирокислот и *n*-фенилендиамина и из 1,4-ди-( $\zeta$ -карбоксихексокси)бензола и различных ароматических диаминов.

Химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
23 XII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2158064, 1939; Chem. Abstrs. **33**, 6482, 1939.
2. G. I. Tyler, K. Whittaker, J. Appl. Chem., **9**, 954, 1959.
3. Франц. пат. 1109902, 19, 1956; Chem. Abstrs. **7**, 1210, 1959.
4. A. Tadana, U. Taya, J. Chem. Soc. Japan, **65**, 2057, 1965.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 4761.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Тезисы докл. научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, стр. 17.
7. E. F. Calston, F. G. Lum, Chem. Week, **88**, 91, 1961.

### SYNTHESIS AND STUDIES OF ARYLALIFATIC POLYAMIDES CONTAINING ETHER BONDS IN THE MONOMER UNIT

**H. S. Kolesnikov**, O. Ya. Fedotova, I. A. Donetskiĭ,  
L. T. Fokina

#### Summary

Arylalifatic polyamides, containing ether bonds between aromatic and alifatic radicals have been synthesized on the basis of salts of dicarboxylic etheroacids and ethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, 1,10-decamethylenediamine and some aromatic diamines. Effects of the reaction temperature and polycondensation time on molecular weight of the polyamides have been clarified. All the polyamides show exclusively high surface hardness, easily form elastic fibers from melt, insoluble in usual amide solvents. All the polymers are thermally stable upto 300° C.