

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Андреева, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., А12, 95, 1970.
 2. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
 3. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
 4. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
 5. F. Viebost, A. Schwappach, Ber., 63, 2818, 1930.
-

УДК 541.64 : 678.675

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

*К. А. Габелај, Т. А. Гаджиеев, С. Д. Мехтиев,
Э. М. Мктычева*

Полиамиды, содержащие в основной цепи макромолекул ненасыщенные звенья, интересны тем, что наличие последних придает им большую жесткость и способность к дальнейшим превращениям, приводящим к образованию спиральных структур.

Лишь незначительное число работ посвящено получению ненасыщенных полиамидов из непредельных кислот или их солей и алифатических или ароматических диаминов [1—3].

Таблица 1

Свойства непредельных алифатических диаминов

| Диамин, № | Название диамина | Т. кип., °C/3 мм | Найдено, % | | | Мол. вес | Иодное число | Аминное число |
|-----------|--------------------------------------------|------------------|------------|-------|------|----------|--------------|---------------|
| | | | C | H | N | | | |
| 1 | 1,8-Диаминооктадиен-2,6 | 85—88 | 68,9 | 11,73 | 19,3 | 140 | 360,8 | 520,0 |
| 2 | 1,8-Диаминодиметилоктадиен-2,6 | 100—102 | 70,9 | 11,8 | 17,1 | 70 | 301,5 | 432,7 |
| 3 | 1,8-Диамино-2,6-диметилоктадиен-2,6 | 105—108 | 70,5 | 12,1 | 17,1 | 70 | 300,7 | 433,0 |
| 4 | 1,8-Диамино-2,3,6,7-тетраметилоктадиен-2,6 | 115—116 | 74,0 | 11,8 | 14,1 | 200 | 258,0 | 372,0 |

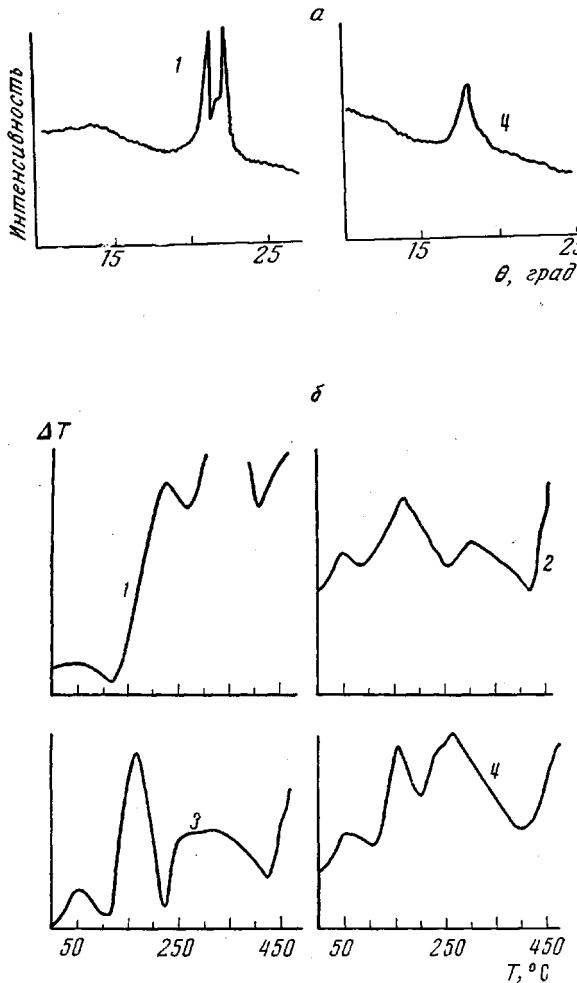
Нами разработан одностадийный метод синтеза непредельных алифатических диаминов, исходя из сопряженных диеновых углеводородов C₄—C₆ [4, 5], свойства которых приведены в табл. 1.

Цель настоящей работы — получение ненасыщенных полиамидов на основе указанных диаминов и хлорангидрида терефталевой кислоты, а также изучение свойств полученных полиамидов.

Полиамиды были получены методом межфазной поликонденсации в дихлорэтане. Предварительными опытами были найдены оптимальные условия процесса: мольное соотношение диамин : хлорангидрид = 1,1 : 1 при объемном соотношении водной и органической фаз 2 : 1, температура реакции 40°, в качестве акцептора кислоты применяли NaOH. Хлорангидрид терефталевой кислоты был получен из терефталевой кислоты и хлористого тионила и очищен перегонкой при 115°/2 мм.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие синтезированные полиамиды (ПА), из которой следует, что разветвление структуры исходного диамида приводит к понижению как температуры плавления, так и молекулярных весов полиамидов.

Полученные полиамиды нерастворимы в органических растворителях, исключая трикрезол; ПА-2 и ПА-3 растворимы также в конц. H_2SO_4 .



Рентгенограммы (а) и термограммы (б) полиамидов.
Цифры у кривых — номера полиамидов

По данным рентгеноструктурного анализа (рисунок, а) слабокристаллическими оказались полиамиды ПА-1 и ПА-4 (степень кристалличности 21 и 11% соответственно).

Из термограмм (рисунок, б) следует, что при нагревании полиамидов до 90—120° никаких изменений в их структурах не происходит. При 90—120° появляется первый эндотермический пик, который, по-видимому, связан с изменением надмолекулярной структуры. Второй эндотермический пик при температурах около 210, 220, 255 и 275° для ПА-1, ПА-2, ПА-3 и ПА-4 соответственно связан с температурами плавления полиамидов. При дальнейшем нагревании происходит сплавление полиамидов по двойным связям при 250—300°. Выше 350—400° полиамиды постепенно разлагаются, что сопровождается газовыделением.

Таблица 2

**Свойства полиамидов из непредельных алифатических диаминов
и хлорангидрида терефталевой кислоты**

| Поли- амид * | Выход, % | Т. пл., °C | η _{уд} ** | Элементный состав, % | | | | | | | |
|-----------------|----------|------------|--------------------|----------------------|------|-------|-----------|------|-------|--|--|
| | | | | найдено | | | вычислено | | | | |
| | | | | C | H | N | C | H | N | | |
| ПА-1 | 90,0 | 292—295 | 0,45 | 69,00 | 7,25 | 11,25 | 71,11 | 6,66 | 10,37 | | |
| ПА-2 | 87,2 | 265—272 | 0,34 | 73,95 | 7,78 | 8,66 | 72,48 | 7,38 | 9,39 | | |
| ПА-3 | 88,0 | 230—240 | 0,31 | 74,10 | 7,63 | 8,60 | 72,48 | 7,38 | 9,39 | | |
| ПА-4 | 76,7 | 210—212 | 0,18 | 73,00 | 8,10 | 8,00 | 73,62 | 7,98 | 8,59 | | |

* Порядковые обозначения ПА соответствуют таковым для исходных диаминов.
** η_{уд} определяли для 0,5%-ного раствора в трикрезоле при 25°.

Экспериментальная часть

Исследование полиамидов. Температуры плавления были определены в запаянных капиллярах. Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде. Рентгенограммы снимали на приборе УРС-50М. Дифференциальный термический анализ выполнен на дериватографе со скоростью подъема температуры 6 град/мин.

Сумгайитский филиал Института
нефтехимических процессов
АН АзерБССР

Поступила в редакцию
6 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. С. Малошитский, Высокомолек. соед., 2, 1119, 1960.
- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
- О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Г. С. Колесников, В. Г. Чернышева, Высокомолек. соед., 8, 1094, 1966.
- З. Ф. Мамедов, С. Д. Мехтиев, Т. А. Гаджиев, Э. М. Миртычева, Докл. АН АзербССР, 5, 27, 1969.
- З. Ф. Мамедов, Т. А. Гаджиев, К. А. Габелая, Азерб. химич. ж., 2, 89, 1969.

УДК 541.(64+127):547(553+585)

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРЕ ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ бис-(4-амино-3-метоксифенил) МЕТАНА И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

**В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, О. С. Журавков,
Ф. Б. Шерман, В. А. Климова**

Исследование кинетики процесса имидизации в растворах представляет известные трудности, так как большинство синтезированных до сих пор полиимидов не растворяется в органических растворителях. Поэтому кинетические исследования ограничиваются изучением реакции образования полиимидокислот в растворе и их циклодегидратации в твердой фазе [1—3]. Последние годы ознаменовались значительными успехами в области синтеза растворимых полиимидов, результатом чего явилась разработка одностадийного процесса в высококипящем растворителе [4, 5]. В этом случае как ацилирование с образованием полииамида, так и циклизация про-