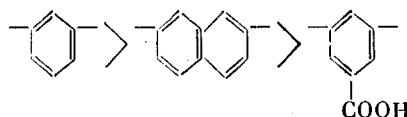


ные, сравнительно жесткие пленки и обладают довольно высокими температурами размягчения. Полиаримиды 5–7 оказались хрупкими и не давали прочных пленок. В отличие от полиаримидов на основе диангидрида терефталоилпиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира [1] в случае диангидрида I удалось получить прочную жесткую пленку с температурой размягчения 250°.

Из сопоставления свойств полиаримидов на основе диангидрида I и диангидридов бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина и 2,7-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)нафталина следует, что пленки соответствующих полиаримидов на основе диангидрида I обладают меньшими значениями деформационно-прочностных свойств и меньшей термической стабильностью, но более высокими значениями температур размягчения, чем пленки других полиаримидов, представленных в табл. 2, и в зависимости от природы R в диангидридах образуют ряд



Исходные мономеры. Диангидрид 3,5-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)-1-карбоксибензола был синтезирован аналогично работам [2, 3], исходя из 3,5-диоксибензойной кислоты и 4-нитрофталонитрила; т. пл. 270–272°; выход 77,0%. Найдено, %: С 61,60; 61,30; Н 2,97; 2,89. C₂₃H₁₀O₁₀. Вычислено, %: С 61,88; Н 2,24.

Диангидрид 2,7-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)нафталина получали аналогично [2, 3], исходя из 2,7-дигидроксинафталина и 4-нитрофталонитрила; т. пл. 157–158° (из бензола); выход 90%. Найдено, %: С 68,85; Н 2,64; О 28,50. C₂₆H₁₂O₈. Вычислено, %: С 69,03; Н 2,65; О 28,32.

Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенокси)резорцина; т. пл. 164–165°. Бис-(4-аминофениловый эфир)гидрохинона; т. пл. 171–172°. Бис-(4-аминофениловый эфир)резорцина; т. пл. 115–116°. 2,5-Бис-[4'-(4-аминофенокси)фенил]окседиазол-1,3,4; т. пл. 227–230°. 3,5-Бис-(4-аминофенокси)пиридин; т. пл. 119–120°. 2-Фенил-4,6-бис-(4-аминофенил)пиридин; т. пл. 303–305°. 4,4'-Диаминодифенилсульфид; т. пл. 106°.

Синтез полимеров. Полиаримиды на основе диангидрида I получали двухстадийным способом. На первой стадии синтезировали полiamидокислоты в растворе в ДМФ. Циклизацию пленок полiamидокислот осуществляли при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 300° в вакууме. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дивергаторграфе в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронов Г. С., Тимошенко Г. Н., Котон М. М., Глухов Н. А., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М., Флоринский Ф. С., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 615.
2. Griffith J. R., O'Rear J. G. Пат. 3993631 (США). – Опубл. в РЖХим, 1977, 13C300П.
3. Heath D. R. Пат. 3956320 (США). – Опубл. в РЖХим, 1976, 24H163П.
4. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 43.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20.IX.1981

УДК 541.64 : 547(46+584)

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ВЫШИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Федотова О. Я., Миркинд Л. А., Корниенко А. Г.,
Нечипоренко В. П., Зайцева О. А.**

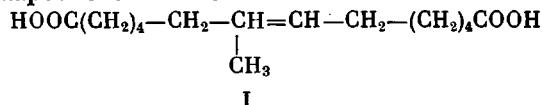
Получение полiamидов из высших ненасыщенных кислот, содержащих 12–18 атомов углерода между карбоксильными группами, представляет интерес в связи с наличием в них ненасыщенных связей. Последние определяют возможность химических превращений и, следовательно, модификации свойств полiamидов, полученных на основе ненасыщенных дикарбоновых кислот.

Синтез и свойства полиамидов на основе неразветвленных ненасыщенных алифатических дикарбоновых кислот — 6-додекен-1,2-дикарбоновой и 6,10-гексадекаен-1,16-дикарбоновой — описаны ранее [1–3], при этом показана возможность отверждения полиамидов термическим и радиационным методами.

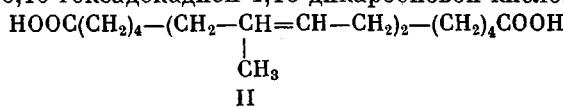
**Свойства полиамидов на основе кислот I и II
и гексаметилендиамина**

Кислоты	Температура реакции, °C	Кислотное число, мг KOH/g	Аминное число, мг HCl/g	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМФ+3% LiCl), дL/g
I	130	14,5	—	0,14
	150	14,0	—	0,2
	170	14,3	—	0,16
	180	14,7	—	0,1
	190	14,8	—	0,1
II	140	12,5	32,7	0,5
	160	12,5	33,0	0,4
	170	12,7	33,6	0,38
	180	12,8	34,1	0,26
	200	13,0	34,5	0,18

Основное направление настоящей работы — исследование поликонденсации разветвленных ненасыщенных дикарбоновых кислот¹ — 6-метил-6-додецен-1,12-дикарбоновой кислоты



и 6,10-диметил-6,10-гексадекаен-1,16-дикарбоновой кислоты



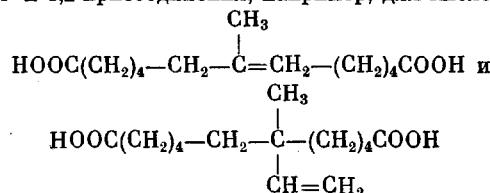
с гексаметилендиамином и исследование свойств полиамидов.

Было показано, что при совмещении насыщенных растворов в ДМФ I или II и гексаметилендиамина с выходом 80% образуются средние соли. Температура плавления солей 113° (для соли на основе кислоты II) и 121° (соли на основе кислоты I). Для солей был определен элементный состав, который соответствует вычисленному.

Поликонденсацию солей проводили в расплаве при различных температурах в интервале 140–200° в две стадии: сначала в токе аргона в течение 5 ч, затем в вакууме (остаточное давление 1,6–2,0 КПа) в течение 2 ч. Процесс осуществляли в реакционном сосуде, снабженном отводом для выделяющейся воды и вводом для инертного газа. Инертный газ (argon) после осушения конц. H₂SO₄ пропускали над поверхностью расплава. Полиамиды, полученные впервые из нейтральных солей кислот I и II с гексаметилендиамином методом равновесной поликонденсации в расплаве, представляют собой твердые роговидные полимеры.

Характер кривых зависимости кислотного числа от времени поликонденсации (рис. 1) не отличается от обычных кривых для подобных систем диамин — дикарбоновая кислота.

¹ Дикарбоновые кислоты I и II получены в результате электрохимического синтеза из монометилового эфира адипиновой кислоты и изопрена; они являлись смесями двух изомеров 1,4- и 1,2-присоединения, например, для кислоты I



Полиамиды на основе солей кислот I и II нерастворимы в обычных растворителях. Они растворимы лишь в гексаметилфосфортиамиде и ДМФ в присутствии 3% LiCl.

В таблице приведены некоторые физико-химические свойства полиамидов. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при близких значениях кислотных и аминных чисел значения приведенной вязкости зна-

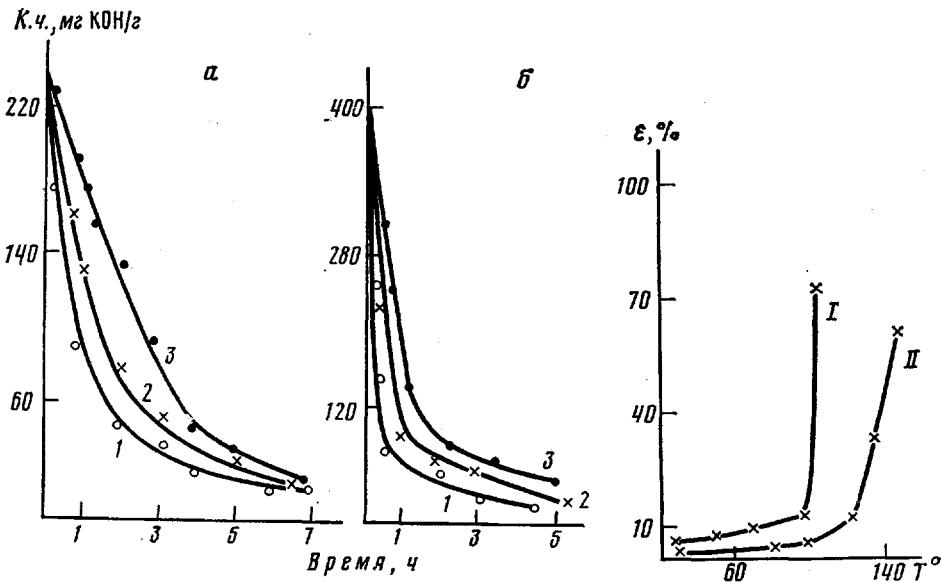


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость кислотного числа от времени реакции для полиамидов на основе кислот I (а) и II (б): 1 – 200, 2 – 170, 3 – 140°

Рис. 2. Термомеханические кривые полиамидов на основе кислот I и II

чительно различаются. Эту зависимость, по-видимому, можно связать с возникновением разветвлений при более высоких температурах реакции, и с изменением формы макромолекулы. Значение температуры плавления в капилляре сохраняется постоянным (150° для полиамида на основе соли кислоты I и 125° для полиамида на основе соли кислоты II).

При сравнении термомеханических кривых, снятых при периодически прилагаемой нагрузке, видно, что полученные полиамиды мало отличаются (рис. 2). По данным динамического ТГА, полиамиды на основе солей кислот I и II и гексаметилендиамина мало отличаются по термостойкости от известных алифатических полиамидов.

Пленки этих полиамидов, полученные поливом из раствора в ДМФ + 3% LiCl, имеют физико-химические свойства, близкие к полиолефинам. Разрушающее напряжение при разрыве неориентированных образцов 30–35 МПа, в то время как значения относительного удлинения значительно ниже (30–40%), чем у полиолефинов (160–600%), что можно связать с наличием небольшого количества водородных связей. Прочность на удар составляет 20–25 МПа, твердость по Бринеллю 0,4–0,5 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотова О. Я., Чернышева В. Г., Каменский И. В., Цейтлин Г. М., Фиошин М. Я., Камнева А. И., Миркинд Л. А., Салминь Л. А., Корниенко А. Г., Колесников Г. С., Штильман М. И. А.с. 211082 (СССР). – Опубл. в Б.И., 1968, № 7, с. 77.
2. Федотова О. Я., Штильман М. И., Колесников Г. С., Чернышева В. Г. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 1094.
3. Федотова О. Я., Штильман М. И., Колесников Г. С. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 4, с. 270.

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

Поступила в редакцию
24.IX.1981