

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1959

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XV. ПОЛИАМИДЫ ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова

Полиамиды гидрированных фталевых кислот до сих пор не были описаны, хотя изучение их представляет несомненный интерес и могло бы позволить сделать ряд существенных выводов о влиянии геометрической изомерии гидрированного ароматического ядра на свойства полиамидов. С целью выяснения этого влияния нами было предпринято получение полиамидов, исходя из гексаметилендиамина и *цис*- и *транс*-изомеров гидрированных изомерных фталевых кислот: гексагидрофталевой, гексагидроизофталевой и гексагидротерефталевой. Исходные гидрированные фталевые кислоты были получены путем гидрирования диметиловых эфиров соответствующих ароматических кислот в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов при гидрировании эфира терефталевой кислоты применяли никель Ренея, а при гидрировании эфиров фталевой и изофталевой кислот применяли двуокись рутения. Попытки провести гидрирование последних двух соединений в присутствии никеля Ренея остались безуспешными, в то время как двуокись рутения оказалась для них весьма эффективным катализатором.

Омылением гидрированных эфиров были получены свободные кислоты, которые очищали через кальциевые соли [1]. Так как при гидрировании в присутствии двуокиси рутения в основном образуются *цис*-формы эфиров, то для получения в чистом виде *транс*-форм соответствующих кислот *цис*-формы изомеризовали в *транс*-формы нагреванием при 180° в запаянных ампулах в присутствии концентрированной соляной кислоты [1]. Из полученных кислот были приготовлены с гексаметилендиамином соли, которые и применяли для поликонденсации. Свойства полученных солей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства солей гексаметилендиамина и гидрированных фталевых кислот

Название кислоты	Изомер	Эмпирическая формула соли	Температура пл. соли, °С
Гексагидрофталевая	<i>цис</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot C_2H_5OH$	173—174
	<i>транс</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot C_2H_5OH$	177—179
Гексагидроизофталевая	<i>цис</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot 2H_2O$	124—125
	<i>цис</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2O$	177—178
	<i>транс</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot C_2H_5OH$	175—176
	<i>транс</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2O$	172—173
Гексагидротерефталевая	<i>цис</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2$	222,5—223
	<i>транс</i> -	$C_{14}H_{28}O_4N_2$	245—246

Поликонденсацию солей проводили по ранее описанной методике [2]. Полученные полиамиды представляют собой твердые белые вещества.

Они легко растираются в порошок, что, по-видимому, связано с небольшой величиной молекулярного веса. При этом оказалось, что в случае всех трех кислот полиамиды, полученные из *цис*- и *транс*-изомеров, имели одинаковые температуры плавления и при более детальном рассмотрении оказались продуктами, в обоих случаях отвечающими *транс*-изомерам соответствующих гидрированных кислот. В табл. 2 приведены свойства полиамидов, полученных из различных исходных солей.

Таблица 2

Свойства полиамидов, полученных из солей гексаметилендиамина и изомерных гексагидрофталевых кислот

Исходная соль гексаметилендиамина с кислотой	Температура размягчения полимера, °C	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле
<i>цис</i> -Гексагидрофталевой	238—242	0,04
<i>транс</i> -Гексагидрофталевой	236—240	0,04
<i>цис</i> -Гексагидроизофталевой	310—312	0,11
<i>транс</i> -Гексагидроизофталевой	309—311	0,12
<i>цис</i> -Гексагидротерефталевой	360 (разл.)	0,17
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевой	360 (разл.)	0,16

Получение одинаковых полиамидов из соли гексаметилендиамина как с *цис*-, так и с *транс*-формой гидрированных фталевых кислот, очевидно, могло произойти только в результате изомеризации *цис*-изомеров в *транс*-изомеры. Мы убедились, что при получении солей изомеризации не происходит, так как мы выделяли из солей *цис*-гексагидроизофталевой кислоты с выходом 98% свободную кислоту и убеждались, что она имеет те же свойства, как и исходная кислота. В случае солей, полученных из *транс*-формы кислоты, наблюдалась такая же картина. По-видимому, изомеризация происходит в процессе поликонденсации солей гексаметилендиамина и *цис*-форм гексагидрофталевых кислот. При омылении полученных полиамидов удается выделить только *транс*-формы соответствующих кислот. Выделить *цис*-форму кислоты ни в одном случае не удалось, хотя *цис*-формы всех трех гексагидрофталевых кислот растворяются значительно хуже, чем *транс*-формы, и первыми выделяются из кислого раствора.

Изменение температуры плавления продуктов поликонденсации в ходе процесса для случая гексаметилендиамина с *цис*-гексагидроизофталевой кислотой приведено в табл. 3.

Таблица 3

Изменение свойств продуктов реакции при поликонденсации гексаметилендиамина с *цис*-гексагидроизофталевой кислотой

Продолжительность реакции, часы	Температура размягчения полимера, °C	Внешний вид полимера	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле
3,00	120—123	Прозрачный, парафиноподобный	0,11
3,25	215—216	» »	—
3,50	295—297	Прозрачный, роговидный	—
3,75	309—311	Белый порошок	0,08
5,00	310—315	» »	0,06
5,25	312—315	» »	0,12

Как видно из табл. 3, по мере течения процесса происходит непрерывное повышение температуры плавления продукта реакции. Сначала

он плавится при температуре плавления соли, а затем происходит повышение до температуры, соответствующей температуре плавления полiamida *транс*-формы этой кислоты. Таким образом, хотя реакция поликонденсации в этом случае проводилась в мягких условиях (160°), тем не менее в результате реакции получались полиамиды *транс*-формы кислоты. Следовательно, большая склонность *цик*-формы гексагидрофталевых кислот к изомеризации является причиной, препятствующей получению полиамидов *цик*-форм этих кислот. Попытка провести реакцию поликонденсации в растворе (в крезоле), что позволяло бы понизить температуру реакции, окончилась неудачей, ввиду того, что исходные соли оказались плохо растворимыми в крезоле.

Кроме того, нами были исследованы две системы смешанных полiamидов, в которых первым исходным веществом являлась соль гексаметилендиамина и *цик*-формы гексагидроизофталевой кислоты, а вторым компонентом в одном случае являлась соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина и во втором случае ϵ -капролактам. Как было показано предыдущи-

Таблица 4

Свойства смешанных полiamидов, содержащих остатки адипиновой кислоты

АГ/ФмгГ, * моли	Температура текучести, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле	Внешний вид полимера
1/0	250—252	0,50	Непрозрачный роговидный
0,8/0,2	220—222	0,49	» »
0,7/0,3	207—210	0,18	» »
0,6/0,4	212—215	0,20	Непрозрачный, растирается в порошок
0,5/0,5	220—225	0,22	Белый порошок
0,4/0,6	240—242	0,23	» »
0,3/0,7	258—263	0,16	» »
0,2/0,8	278—285	0,20	» »
0/1	358—360	0,12	» »
с разлож.			

* ФмгГ — соль гексагидроизофталевой кислоты с гексаметилендиамином; АГ — соль адипиновой кислоты с гексаметилендиамином.

Таблица 5

Свойства смешанных полiamидов, содержащих остатки ϵ -капролактама

Кл/ФмгГ, * моли	Температура текучести, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле	Внешний вид
1/0	215—217	0,30	Мутный, роговидный
0,8/0,2	152—155	0,18	Прозрачный, стекловидный
0,7/0,3	145—150	0,18	» »
0,6/0,4	172—180	0,15	» »
0,5/0,5	215—220	0,16	Непрозрачный, роговидный
0,4/0,6	262—268	0,14	Белый порошок
0,3/0,7	285—295	0,15	» »
0,2/0,8	300—315	0,17	» »
0/1	358—360	0,12	» »
с разлож.			

* ФмгГ — соль гексагидроизофталевой кислоты с гексаметилендиамином; Кл — ϵ -капролактам.

ми опытами, в условиях проведения этого синтеза неизбежна изомеризация *цис*-формы и образование *транс*-формы гексагидрофталевой кислоты. Поэтому полученные полиамиды в исследованных системах следует рассматривать, как содержащие в своем составе остатки *транс*-формы гексагидрофталевой кислоты. В табл. 4 и 5 приведены свойства полученных полимеров.

На рис. 1 показано изменение температур плавления этих систем в зависимости от изменения их состава.

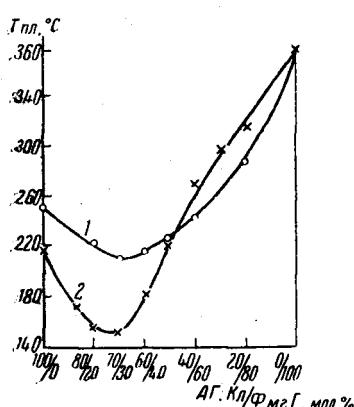
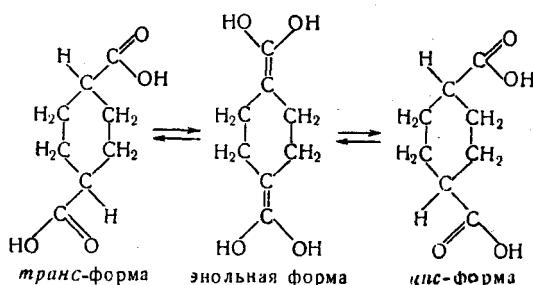


Рис. 1. Изменение температур плавления смешанных полиамидов в зависимости от состава

1 — АГ — ФМгГ, 2 — Кл — ФМгГ

Обсуждение результатов

Давно известно, что *цис*-изомеры вообще склонны к переходу в *транс*-изомеры и иногда — наоборот. Особенно легко это происходит в случае кислот, имеющих карбоксильные группы, непосредственно связанные с атомами углерода, определяющими геометрическую изомерию. Гексагидрофталевые кислоты, с которыми мы работали, как раз представляют этот случай. В присутствии щелочных агентов, способствующих энолизации, здесь легко может происходить образование энольной формы, как это показано ниже на схеме реакции:



Энольная форма, очевидно, может легко превращаться как в *цис*-, так и в *транс*-форму, и решающим здесь, по-видимому, является температура, при которой происходит это превращение. В случае свободных кислот известно [1], что *цис*-форма изомеризуется в *транс*-форму при 180°, в то время как *транс*-форма превращается в *цис*-форму при 170°. В процессе получения полиамидов таким энолизирующим агентом является гексаметилендиамин, и так как реакция протекает при достаточно высоких температурах, то, очевидно, устойчивыми формами в этом случае оказываются *транс*-формы кислот, которые и содержатся в получаемом полиамиде.

Сравнивая свойства полученных нами полиамидов, следует отметить, что температура плавления их изменяется так же, как это наблюдается в случае их ароматических аналогов. Полиамиды фталевой, изофталевой и терефталевой кислот с гексаметилендиамином имеют температуры плавления соответственно: 60°, 125°; разлагаются при 350°. Из этих дан-

ных видно, что изменение температур плавления полиамидов ароматических кислот и их гидрированных *транс*-изомеров происходит в той же последовательности: наиболее низкую температуру плавления имеют полиамиды фталевой и гексагидрофталевой кислот, наиболее высокую — терефталевой и *транс*-гексагидротерефталевой кислот. Температуры плавления полиамидов изофталевой и *транс*-гексагидроизофталевой кислот занимают среднее положение.

Следовательно, гидрированное ароматическое ядро в случае *транс*-изомера не вносит существенных изменений в свойства полиамидов. Это и понятно, так как если изобразить пространственную структуру соответствующих ароматических кислот и их гидрированных аналогов, то в случае *транс*-изомеров мы имеем пространственные конформации гидроароматических кислот, весьма близкие к пространственным конформациям их ароматических аналогов.

Как видно из рис. 1, где показано изменение температур плавления исследованных нами систем смешанных полиамидов в зависимости от состава, ход кривых в случае двух полученных нами систем весьма схож с тем, что наблюдается обычно. В обоих случаях имеет место наличие минимума на кривой изменения температур плавления, который приходится на одно и то же соотношение исходных компонентов, т. е. на сополимер, содержащий 30 мол. % соли гексаметилендиамина с гексагидроизофталевой кислотой. Таким образом, в этом случае мы имеем такую же картину, которая наблюдалась и ранее [2, 3] при исследовании алифатических бинарных систем, когда мы наблюдали минимум у составов, содержащих 60 мол. % компонента с более длинной цепью. В этом случае гексагидроизофталевая кислота выполняет как бы роль компонента с более короткой цепью.

Экспериментальная часть *

Гидрирование диметиловых эфиров *o*-, *m*- и *n*-фталевых кислот. Гидрирование диметилтерефталата хорошо проходит в присутствии никеля Ренея, тогда как диметилизофталат и диметилфталат гидрируются только в присутствии двуокиси рутения. При этом следует отметить высокую эффективность последнего катализатора, что позволяет применять его в меньших количествах (0,4—0,5 %), чем никель (2—2,5 %). Гидрирование в присутствии двуокиси рутения приводит к образованию в основном *цикло*-форм эфиров, тогда как гидрирование с никелем Ренея дает смесь стереоизомеров.

Двуокись рутения получали прокаливанием химически чистого порошкообразного металлического рутения на воздухе при 600—700°. Двуокись рутения представляет собой темно-синий порошок, хорошо сохраняющийся.

Гидрирование диметилизофталата. 270 г диметилизофталата с т. пл. 65—66° (литературные данные [4] 67—68°) нагревают в присутствии 270 мл абсолютного метанола и 1,55 г (0,5 %) RuO_2 в двухлитровом автоклаве при начальном давлении водорода 140 атм в течение 4 час. при 190—200°. Повышение температуры выше 200° приводит к снижению выхода. После отделения катализатора отгоняют метанол, а остаток перегоняют в вакууме. Полученный продукт, кипящий при 121—122°/6 мм, является эфиром *цикло*-гексагидроизофталевой кислоты и представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным эфирным запахом, n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1092 (по литературным данным [5] т. кип. 94—96°/1 мм, n_D^{20} 1,4580), $MR_{\text{вычисл}}$ 49,48; $MR_{\text{найд}}$ 49,23. Выход 181,3 г (54,6 % от теоретического).

* Экспериментальная работа выполнена при участии С. Г. Левицкой.

Гидрирование диметилфталата. 400 г торгового диметилфталата с т. кип. 282—284° гидрируют в присутствии 400 мл абсолютного метанола и 2 г (0,5%) RuO₂ в тех же условиях, что описаны выше. Полученный продукт, кипящий при 132—133°/16 мм (n_D^{20} 1,4683, d_4^{20} 1,1072), представляет собой бесцветную жидкость с характерным эфирным запахом и является эфиром *цис*-гексагидрофталевой кислоты (по литературным данным [6] т. кип. 130—132°/9 мм, n_D^{25} 1,4510). Выход 364,6 г (88,4% от теоретического).

Гидрирование диметилтерефталата. Гидрирование эфира терефталевой кислоты проводят в тех же условиях, что описаны выше, но в присутствии 2—2,5 вес.% Ni-Ренея. Основная фракция, кипящая при 136—138°/15 мм, представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров эфиров гексагидротерефталевой кислоты. n_D^{20} 1,4628, d_4^{20} 1,1104. (По литературным данным [7], температура кипения смеси изоморфных эфиров 131—132,5°/11 мм.)

Фракция, кипящая при 126—127°/5 мм, содержит преимущественно *транс*-гексагидродиметилтерефталат. Выход смеси изомеров гексагидродиметилтерефталата 58,3% от теоретического.

Разделение стереоизомеров гексагидрофталевых кислот. Полученные эфиры омыляли при нагревании с 10-кратным избытком 10%-ной соляной кислоты; выход кислот 70—80%. Разделение стереоизомеров всех кислот производили через кальциевые соли [1], причем из щелочных растворов выпадают плохо растворимые кальциевые соли *цис*-форм кислот. *транс*-Формы выделяются при подкислении маточных растворов после отделения кальциевых солей *цис*-форм кислот.

Из 66 г гексагидроизофталевой кислоты выделено 43,2 г чистой *цис*-гексагидроизофталевой кислоты с температурой плавления после многократной перекристаллизации из воды 162—163° (по литературным данным [1, 8] 162°).

Из 40 г гексагидрофталевой кислоты выделено 36 г чистой *цис*-гексагидрофталевой кислоты, имеющей после многократной перекристаллизации из воды т. пл. 195—196° (по литературным данным [8, 9] 195°).

Из 32 г гексагидротерефталевой кислоты выделено 25,7 г чистой *цис*-гексагидротерефталевой кислоты, имеющей после многократной перекристаллизации из воды т. пл. 171—172° (по литературным данным [7] 171°) и 3,7 г *транс*-гексагидротерефталевой кислоты, имеющей после многократной перекристаллизации из воды т. пл. 312—313° (по литературным данным [7] 312°). Общий выход 91,8% от теоретического.

Получение *транс*-гексагидроизофталевой и фталевой кислот. *транс*-Формы получены изомеризацией *цис*-форм соответствующих кислот. 3,5 г *цис*-гексагидроизофталевой или *цис*-гексагидрофталевой кислоты нагревали в запаянной ампуле с 3,5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) в течение 24 час. при 180°. Выход *транс*-гексагидроизофталевой кислоты, имеющей после перекристаллизации из воды т. пл. 147—148° (по литературным данным [1, 8] 147°), составляет 60—70%. Выход *транс*-гексагидрофталевой кислоты, имеющей после перекристаллизации из воды т. пл. 217—218° (по литературным данным [1, 8] 215°), составляет ~ 100%. *транс*-Форму гексагидротерефталевой кислоты получали непосредственно при разделении смеси изомерных кислот через кальциевые соли (см. выше).

Получение солей изомерных гексагидрофталевых кислот с гексаметилендиамином. Получение солей гексаметилендиамина с описанными выше кислотами проводили в водно-спиртовых растворах прибавлением навески кислоты к раствору диамина. Диамин брали в 5%-ном избытке против эквимолекулярного соотношения. Характеристика полученных солей приведена в табл. 6.

Таблица 6

Свойства солей гексаметилендиамина с гидрированными стереоизомерными фталевыми кислотами

Исходная кислота	Эмпирическая формула	Температура плавления соли, °C	Анализ					
			углерод		водород		азот	
			найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.
цис-Гексагидрофталевая	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot C_2H_5OH$	173—174	57,49 57,54	57,48	10,10 10,15	10,21	8,72 8,66	8,37
транс-Гексагидрофталевая	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot C_2H_5OH$	177—179	57,74 57,55	57,48	9,88 9,79	10,21	9,42 9,22	8,37
цис-Гексагидроизофталевая	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot 2H_2O$	124—125	51,43 51,48	51,85	9,87 9,71	9,87	8,97 8,90	8,95
»	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2O$	177—178	55,38 55,57	54,90	9,89 10,00	9,84	9,27 9,43	9,15
транс-Гексагидроизофталевая	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot C_2H_5OH$	175—176	57,41 57,55	57,48	9,78 9,65	10,21	9,65 9,63	8,37
»	$C_{14}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2O$	172—173	55,20 55,49	54,90	9,83 9,84	9,84	9,24 9,29	9,15
цис-Гексагидротерефталевая	$C_{14}H_{28}O_4N_2$	222,5—223	58,04 58,26	58,29	9,73 9,71	9,78	10,25 10,26	9,71
транс-Гексагидротерефталевая	$C_{14}H_{28}O_4N_2$	245	58,14 58,00	58,29	9,56 9,49	9,78	10,39 10,37	9,71

Выводы

1. Найдено, что при поликонденсации солей гексаметилендиамина с *цис*- и *транс*-изомерами гидрированных фталевых кислот получаются полиамиды, соответствующие *транс*-формам этих кислот, что свидетельствует о наличии изомеризации в процессе поликонденсации.

2. Установлено, что температуры плавления полиамидов из *транс*-изомерных гидрированных фталевых кислот изменяются в таком же порядке, как и температуры плавления их ароматических аналогов.

3. Найдено, что минимальные температуры плавления смешанных полиамидов, содержащих наряду с остатками *транс*-гексагидроизофталевой кислоты остатки адипиновой кислоты гексаметилендиамина или ϵ -капролактама, приходятся на составы, содержащие 30 мол. % гидроарomaticского компонента.

4. Получены соли *цис*- и *транс*-изомерных гидрированных фталевых кислот с гексаметилендиамином.

5. Установлено, что применение для гидрирования эфиров фталевой и изофталевой кислот двуокиси рутения дает хорошие результаты, причем в основном образуется *цис*-форма. Никель Ренея не пригоден в качестве катализатора для гидрирования эфиров этих кислот.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Goodwin, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 87, 849 1905.
2. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
3. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 934.
4. A. Baeyer, Ber., 31, 1404, 1898.
5. G. A. Haggis, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1953, 389.
6. A. C. Sore, E. C. Herrick, J. Am. Chem. Soc., 72, 983, 1950.
7. R. Malachowski, J. Jankiewiczówna, Ber., 67, 1785, 1934.
8. R. Kuhn, Helv. chem. Acta, 11, 71, 1928.
9. A. Baeyer, Ann., 258, 145, 1890.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XV. POLYAMIDES OF HYDROAROMATIC ACIDS

T. M. Frunze, V. V. Korshak, V. F. Petrova

Summary

Polyamides have been obtained from the salts of hexamethylenediamine and the *cis*- and *trans*-isomers of hexahydrophthalic, hexahydroisophthalic and hexahydrotetraphthalic acids. Under the conditions of polycondensation isomerization of the *cis*- to the *trans*-isomers takes place and in all cases polyamides of the *trans*-isomers of the respective acids are formed. The polyamides are very high melting products with low specific viscosities. The melting temperatures of polyamides from the *trans*-isomers of the hydrogenated phthalic acids vary in the same order as those of their aromatic analogs. Mixed polyamides containing hexamethylenediamine adipate or ϵ -caprolactam residues besides the residues of *trans*-hexahydroisophthalic acid possess melting temperature minima corresponding to a 30 mol. % content of the hydroaromatic component.