

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I

№ 4

1959

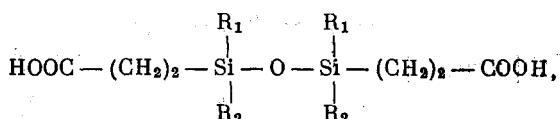
## ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

### XVI. О ПОЛИАМИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ СИЛОКСАННЫЕ ГРУППИРОВКИ

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев,  
Э. В. Кухарская

Единственной работой, в которой описаны полiamиды, содержащие в основной цепи силоксановые группировки, является работа Спека [1], который получил полiamиды из бис-(*n*-аминометилфенил)-диметилсилоана, а также гексаметилендиамина и декаметилендиамина с тремя кремнийсодержащими кислотами: бис-(*n*-карбоксифенил)-диметилсилоаном, 1,3-бис(*n*-карбоксифенил)-тетраметилдисилоксаном и 1,7-бис(*n*-карбоксифенил)-1,1,7,7-тетрафенил-3,3,5,5-тетраметилдисилоксаном. Спек отметил, что эти полiamиды имеют более низкую прочность и удлинение, но значительно большую обратимую эластичность, чем аналогичные полiamиды, не содержащие кремния.

Нами были синтезированы полiamиды из трех кремнийсодержащих дикарбоновых кислот общей формулы:



где

- 1)  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ;      2)  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;      3)  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ;       $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ .

Первая из этих кислот была получена по методике, описанной Соммером с сотрудниками [2]. Вторая кислота была получена аналогичным методом Добровым, Кухарской и Андреевым [3], а последняя кислота синтезирована Андреевым и Кухарской [4]. Первую из указанных кислот применяли в реакции поликонденсации в виде солей с алифатическими диаминами. Получить соли двух других кислот не удалось и их брали в реакцию в свободном виде и подвергали конденсации с эквивалентным количеством различных диаминов. Соли с ароматическими диаминами не образуются ни в одном случае, очевидно из-за того, что эти диамины являются более слабыми основаниями. Соли получали в растворе октилового спирта с последующим промыванием бензолом и эфиrom. Условия поликонденсации были аналогичны ранее описанным [5] с тем отличием, что нагревание продолжалось более длительное время и обязательно применялся вакуум на последних стадиях, так как эти кислоты оказались менее активными, чем обычные дикарбоновые кислоты. Особенно медленно протекает поликонденсация с кислотами, содержащими в качестве заместителей у атомов кремния этильные радикалы.

В табл. 1 и 2 приведены свойства полученных нами полiamидов из трех указанных выше дикарбоновых кислот с алифатическими и ароматическими диаминами.

Таблица 1  
Свойства полиамидов, полученных из кремнийорганических кислот с алифатическими диаминами

Кислота	Диамин	Т. пл. соли, °С	Свойства полимера				Примечания
			температура, °С	начала размягче- ния*	тече- ния	удельная вяз- кость**	
$\left[ \text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \right]_n$	Этилен-диамин	135—136	~ 55	~ 65	0,040	Прозрачный, вязкий, светло-желтый	После хранения в течение года становится непрозрачным и имеет указанные температуры размягчения
То же	Тетраметилендиамин	157—157,5	~ 120	~ 150	0,047	Прозрачный, светло-желтый, очень эластичный	
» »	Октааметилендиамин	158—158,5	~ 95	~ 145	0,026	То же	После хранения в течение года — полупрозрачный, т. пл. повысилась
» »	Декаметилендиамин	136—138	~ 50	~ 140	0,045	Прозрачный, бесцветный, очень эластичный	
$\left[ \text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{O} \right]_n$	Гексаметилендиамин	—	~ 70	~ 75	0,012	Прозрачный, светло-желтый, очень эластичный	
То же	Нонаметилендиамин	—	~ 10	~ 10	0,019	Прозрачный, вязкий, светло-желтый	
» »	Декаметилендиамин	—	~ 55	~ 80	0,012	Просвечивающий, светло-желтый, эластичный	
$\left[ \text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{O} \right]_n$	Гексаметилендиамин	—	~ 50	~ 60	0,015	Прозрачный, светло-желтый, мягкий	Постепенно мутнеет и становится твердым. Сразу после получения — мягкий
То же	Нонаметилендиамин	—	~ 10	~ +10	0,020	Вязкий, прозрачный, светло-желтый	
» »	Декаметилендиамин	—	~ 50	~ 70	0,017	Просвечивает, светло-желтый, мягкий	

\* Температуры начала размягчения и течения взяты из термомеханических кривых, определенных по методике, описанной Цетлиным [6].

\*\* Определялась удельная вязкость 0,5%-ных растворов в трикрезоле.

Таблица 2

Свойства полиамидов из кремнийорганических кислот и ароматических диаминов \*

Кислота	Диамин	Свойства полиамидов			Внешний вид
		температура, °C начала размягчения	течения	Удельная вязкость	
$\left[ \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right]_2\text{O}$	<i>n</i> -Фенилендиамин	~300	~320 (разл.)	0,030	Белый, роговидный
	<i>m</i> -Фенилендиамин	~90	~120	0,031	Прозрачный, твердый
	<i>o</i> -Фенилендиамин	~40	~50	0,009	То же
	2,4-Толуилендиамин	~70	~110	0,029	»
	<i>n,n'</i> -Дiamинодифенилметан	~90	~100	0,037	Прозрачный, твердый, светло-желтый
	<i>o</i> -Толидин	~285	~290	—	Белый, порошкообразный
$\left[ \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{Si}}} \right]_2\text{O}$	<i>n</i> -Фенилендиамин	~290	~295	0,025	Белый, роговидный
	<i>m</i> -Фенилендиамин	~70	~100	0,020	Прозрачный, твердый
	<i>o</i> -Фенилендиамин	~40	~50	0,005	То же
	2,4-Толуилендиамин	~90	~110	0,017	»
$\left[ \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{Si}}} \right]_2\text{O}$	<i>n</i> -Фенилендиамин	~300	~310	0,024	Белый, роговидный
	<i>m</i> -Фенилендиамин	~70	~100	0,019	Прозрачный, твердый
	<i>o</i> -Фенилендиамин	~40	~50	0,005	То же
	2,4-Толуилендиамин	~50	~90	0,018	»

\* Примечания те же, что и к табл. 1.

Кроме того были получены смешанные полиамиды из указанных кислот, взятых в различных комбинациях как друг с другом, так и с адициновой кислотой. Свойства полученных смешанных полиамидов приведены в табл. 3 и 4.

Как видно из данных табл. 1, полиамиды, полученные из кремнийорганических дикарбоновых кислот и алифатических диаминов, представляют, как правило, прозрачные, большей частью резиноподобные вещества, окрашенные в светло-желтый цвет. Они имеют не очень высокие температуры плавления, нерастворимы и не набухают в воде, спирте и глицерине, но хорошо растворяются в крезоле, кислотах и других растворителях, растворяющих полиамиды. Заместитель у атома кремния в дикарбоновой кислоте играет существенную роль. Так, полиамиды, полученные из кислоты, содержащей у атома кремния этильные или одновременно этильные и метильные радикалы, имеют более низкие температуры плавления и отличаются большей эластичностью, чем полиамиды, полученные из кислоты с метильными заместителями.

При длительном хранении полиамидов наблюдается их кристаллизация, которая выражается в помутнении и уменьшении эластичности образцов, а также в некотором повышении температуры плавления. Так, например, полиамиды из этилендиамина и кислоты с метильными замес-

тиителями вначале были прозрачными и мягкими при комнатной температуре, а после хранения в течение года превратились в твердые непрозрачные продукты, плавящиеся при температуре  $\sim 65^\circ$ . То же самое наблюдалось для полиамидов из гексаметилендиамина с тетраметилзамещенной и диметилдиэтилизамещенной кислотами.

Таблица 3

Температуры размягчения смешанных полиамидов, полученных из кремнийорганических дикарбоновых кислот

Соотношение исходных компонентов, мол. %	Исходные компоненты	
	КмГ/КэГ	КмГ/КэмГ
100/0	95—145	95—145
90/10	140—180	35—55
70/30	50—100	60—125
50/50	20—60	40—80
30/70	40—50	0—40
10/90	0—55	30—40
0/100	70—75	50—60

Условные обозначения:  
Км — тетраметилзамещенная кислота;  
Кэ — тетраэтилизамещенная кислота;  
Кэм — диметилдиэтилизамещенная кислота; Г — гексаметилендиамин.

щенная кислота) и «смешанного» незначительно. В случае алифатических диаминов все же можно заметить, что полимеры, полученные из кислоты со смешанным замещением, плавятся несколько ниже. Таким образом, очевидно, в этом случае наблюдается больше помех для упаковки макромолекул. В случае полиамидов из ароматических диаминов это различие почти не ощущается.

Смешанные полиамиды, полученные из двух кремнийорганических дикарбоновых кислот и гексаметилендиамина, свойства которых приведены в табл. 3, в сущности являются полимерами, изоморфными по длине цепи, и отличаются лишь природой боковых заместителей. Как видно из приведенных в табл. 3 данных, эти различия сказываются на свойствах смешанных полиамидов очень незначительно. Однако все же наблюдается некоторое отклонение от полимерного изоморфизма, что выражается в наличии некоторого минимума на кривой изменения температур плавления полимеров от состава. Все эти полиамиды представляют собой светло-желтые прозрачные продукты, отличающиеся резиноподобной эластичностью.

Более резкие различия в свойствах смешанных полиамидов наблюдаются у системы, содержащей, наряду с кремнийорганической кислотой, также и адипиновую кислоту (табл. 4), поскольку в этом случае исходные кислоты сильно отличаются по своему строению.

Полиамиды из кремнийорганических кислот и ароматических диаминов, которые приведены в табл. 2, отличаются несколько более высокими температурами плавления, худшей растворимостью и отсутствием эластичности. Они представляют собой белые, роговидные, достаточно твердые, но иногда хрупкие вещества. Полиамиды из *m*- и *o*-фенилендиаминов — прозрачны. Особенно высокими температурами плавления отличаются полиамиды из *n*-фенилендиамина, бензидина и *o*-толидина. Полиамиды из *m*- и *o*-фенилендиаминов и толуилендиамина имеют значительно более низкую температуру плавления.

Различие между влиянием «одиородного» замещения (тетраэтилизамещенная кислота) и (диметилдиэтилизамещенная кислота)

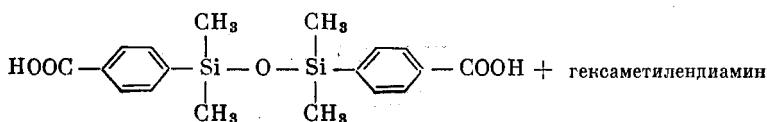
Таблица 4  
Смешанные полиамиды систем  
КмГ—АГ\*

Соотношение КмГ—АГ, мол. %	Температура °C		Внешний вид
	начала размяг- чения	текущая	
100—0	95	145	Прозрачный, вязкий, ре- зиноподоб- ный
80—20	30	110	То же
60—40	110	160	Непрозрачный, твердый, ро- говидный
50—50	160	200	То же
40—60	180	230	»
30—70	160	210	»
20—80	200	235	»
0—100	250	252	»

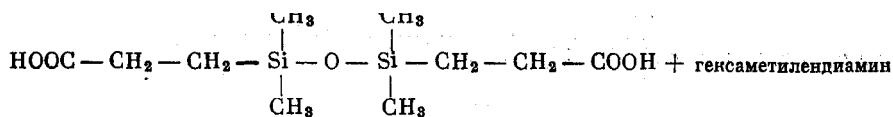
\* Условные обозначения см. табл. 3;  
А — адипиновая кислота.

Несомненный интерес представляла бы попытка сопоставить свойства полученных нами полиамидов со свойствами других полиамидов, имеющих строение звеньев, близкое к полученным нами. К сожалению, среди органических полиамидов нет ни одного, строение звена которого приближалось бы к звеньям наших полиамидов. Единственным полиамидом, свойства которого можно сравнивать со свойствами одного из наших полимеров, является полиамид, полученный Спеком из гексаметилендиамина и бис-(*n*-карбоксифенил)-диметилсилана [1].

Как видно из приводимых ниже структур кислот, основное различие заключается в том, что в основной цепи кремнийорганической кислоты описанной Спеком [1], имеются два ароматических радикала, которым соответствуют в одной из наших кислот два этиленовых радикала



Температура размягчения полиамида 140—145°



Температура размягчения 95°.

Как и следовало ожидать, замена ароматических ядер этиленовыми радикалами, увеличивая гибкость макромолекулы, приводит к получению более низкоплавкого полиамида.

Введение двух атомов кремния и атома кислорода в цепь дикарбоновой кислоты приводит к получению полиамидов, отличающихся как правило, более низкими температурами плавления, чем соответствующие углеродные аналоги.

В табл. 5 приведены температуры плавления нескольких полиамидов, полученных из азелаиновой кислоты, которую в известном приближении можно рассматривать как чисто углеродный аналог наших кислот. Из сравнения температур плавления этих полиамидов с температурами плавления полученных нами кремнийсодержащих полиамидов (см. табл. 1) можно видеть, что замена трех метиленовых групп в азелаиновой кислоте на силоксановую группировку  $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 -)$  приводит к резкому снижению температур течения. Это зависит как от высокой гибкости силоксановых цепей, так и от присутствия боковых заместителей, находящихся при атомах кремния. Поскольку их много и они имеют довольно большие размеры, это, несомненно, должно резко сказываться на способности цепей к упаковке и затруднять их упорядочивание. Это, действительно, находит свое выражение в том, что полученные нами полиамиды весьма медленно кристаллизуются; требуется очень много времени для того, чтобы наступила заметная кристаллизация.

Таблица 5  
Температуры плавления полиамидов азелаиновой кислоты с некоторыми диаминами

Диамин	Температура плавления, °С
Тетраметилендиамин	253—255
Гексаметилендиамин	205—207
Нонаметилендиамин	177—178
Декаметилендиамин	198—199

### Выводы

1. Получены полиамиды из 3,3,5,5-тетраметил-4-окса-3,5-дисилгептандикарбоновой кислоты, 3,5-диметил-3,5-диэтил-4-окса-3,5-дисилгептандикарбоновой кислоты и 3,3,5,5-тетраэтил-4-окса-3,5-дисилгептандикарбоновой кислоты с различными алифатическими и ароматическими диаминами.

2. Найдено, что полиамиды указанных кислот имеют более низкие температуры течения и отличаются большей эластичностью, чем полиамиды, полученные из соответствующих полиметиленовых дикарбоновых кислот.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Институт химии силикатов  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IV 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Speck, J. Org. Chem., 18, 1689.
2. L. H. Sommer, N. S. Magans, G. M. Goldberg и др., J. Am. Chem. Soc., 73, 882, 1951.
3. Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 968.
4. Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 702.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводская лаб., 22, 352, 1956.

### ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XVI. POLYAMIDES CONTAINING THE SILOXANE GROUP IN THE PRINCIPAL CHAIN

*T. M. Frunze, V. V. Korshak, D. N. Andreev, E. V. Kukharskaya*

#### S u m m a r y

A number of homogeneous and mixed polyamides containing siloxane groups in the principal chain has been prepared. Incorporation of the siloxane group causes a sharp fall in the flow temperature.

Polyamides containing aliphatic units only are transparent and are distinguished by a high elasticity. In the course of time crystallization gradually sets in, accompanied by growing turbidity and decreasing elasticity of the specimens. This is due both to the high flexibility of the siloxane chains, as well as to the presence of side chain substituents at the silicon atom, hindering chain ordering.