

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

**XIX. ПОЛИАМИДЫ ИЗ *цис*- И *транс*-ИЗОМЕРОВ
1,3-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ**

T. M. Фрунзе, B. B. Коршак, Z. B. Романова

Ранее нами было рассмотрено влияние строения исходной дикарбоновой кислоты и диамина на свойства полиамидов в случае алифатических дикарбоновых кислот и диаминов, а также в случае различных комбинаций алифатических и ароматических дикарбоновых кислот и диаминов как на примерах однородных, так и на различных системах смешанных полиамидов [1—3]. В развитие этого направления представляло интерес выяснить, как будут изменяться свойства полиамидов при изменении конфигурации остатка диамина или дикарбоновой кислоты.

В одном из предыдущих сообщений нами были изложены результаты исследования свойств полиамидов, получаемых из геометрических изомеров гидрированных фталевых кислот [4]. При этом оказалось, что в условиях поликонденсации происходит изомеризация *цис*-форм кислот, и поэтому во всех случаях образуются только полиамиды, содержащие остатки кислот в *транс*-форме. Других сообщений в литературе, касающихся полиамидов с геометрическими изомерами дикарбоновых кислот, нам найти не удалось.

Полиамиды, содержащие геометрические изомеры *бис*-4-аминоциклогексилметана с адипиновой кислотой, были описаны Баркдоллом, Грэем, Кирком и др. [5]. В статье Виноградовой и двух авторов данной статьи были описаны полиамиды из 1,4-диаминоциклогексана с адипиновой, дифенилдикарбоновой и дифенилметандикарбоновой кислотами [6]. Исходный 1,4-диаминоциклогексан, применявшийся в этом исследовании, представлял собой чистый *транс*-изомер. Полученные полиамиды имели очень высокие температуры плавления.

Для получения новых данных о влиянии геометрической изомерии диаминов на свойства полиамидов и было предпринято данное исследование, которое проводилось на примере изомеров 1,3-диаминоциклогексана. 1,3-диаминоциклогексан был получен нами гидрированием *m*-фенилендиамина в присутствии двуокиси рутения водородом под давлением. Образующиеся при гидрировании геометрические изомеры разделяли путем превращения их в соли дикарбоновых кислот. При этом сразу получали соли стереоизомерных форм диамина и соответствующей дикарбоновой кислоты, которые и применяли в качестве исходных продуктов для поликонденсации. Геометрические изомеры 1,3-диаминоциклогексана отличаются довольно значительною устойчивостью и при выделении свободных диаминов из их солей в мягких условиях всегда получаются соответствующие изомерные формы. Было отмечено, что *транс*-форма диамина является более устойчивой, чем *цис*-форма; последняя при нагревании в щелочной среде до 180—200° в значительной степени изомеризуется в *транс*-форму. Поликонденсацию полученных солей производили по методике, описан-

ной ранее, с тем отличием, что первую стадию проводили в запаянных ампулах [3]. Свойства полученных полиамидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства однородных полиамидов, полученных из изомерных диаминов и различных дикарбоновых кислот

Полиамид из соли 1,3-диаминоциклогексана с кислотой	Изомер диамина	Температура размягчения полимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле	Растворимость полимера в:				Кристалличность, %	Внешний вид полимера
				крезоле	бензоле	этиловом спирте	смеси спирта и хлороформа (2:1)		
Адипиновой	цис-	165—170	0,22	+	—	—	+	Аморфный	Прозрачный, бесцветный
	транс-	300 (разл.)	0,08	+	—	—	—	80	Темный порошок
Азелаиновой	цис-	120—125	0,12	+	—	—	+	Аморфный	Прозрачный, бесцветный
	транс-	300 (разл.)	0,10	+	—	—	—	—	Непрозрачный, темный
Себациновой	цис-	115—120	0,23	+	—	—	+	Аморфный	Прозрачный, бесцветный
	транс-	290 (разл.)	0,08	+	—	—	—	75	Непрозрачный, коричневый

Примечание 1. В таблицах 1—5: + растворим, — нерастворим. 2. Кристалличность определяли по рентгенографическим данным.

Как видно из таблицы, свойства полученных полиамидов в большой степени зависят от геометрической изомерии исходного диамина. Полиамиды, полученные из солей адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот с цис-изомером 1,3-диаминоциклогексана, представляют собой прозрачные аморфные продукты, имеющие температуры плавления, гораздо более низкие, чем соответствующие им полиамиды, полученные из транс-изомера 1,3-диаминоциклогексана. Последние, кроме того, отличаются тем, что являются непрозрачными веществами, обладающими высокой кристалличностью, которая достигает у них 75—80%. Полиамиды из цис-изомера растворяются в смеси этилового спирта с хлороформом, в то время как полиамиды из транс-изомера нерастворимы в этой смеси. И те и другие полиамиды растворимы в крезоле, но нерастворимы в бензоле и этиловом спирте.

Температуры плавления полиамидов из транс-1,3-диаминоциклогексана лежат так высоко, что эти продукты не плавятся без разложения. Вместе с тем следует отметить, что полиамиды, полученные из цис-изомера, имели несколько более высокие вязкости, так как они во все времена реакции находились в расплавленном состоянии, в то время как полиамиды из транс-изомера вследствие высокой температуры плавления уже на первых стадиях реакции затвердевали, что затрудняло дальнейшее протекание поликонденсации.

Далее мы исследовали зависимость свойств смешанных полиамидов от соотношения геометрических изомеров 1,3-диаминоциклогексана. Для этого нами были синтезированы две системы смешанных полиамидов

(с адипиновой и с азелайнной кислотами), у которых диамин представлял смесь *цикло*- и *транс*-форм 1,3-диаминоциклогексана, взятых в различных соотношениях. В табл. 2 приведены свойства таких смешанных полиамидов, полученных из солей геометрических изомеров 1,3-диаминоциклогексана с адипиновой, а в табл. 3 — с азелайнной кислотами. Как видно из дан-

Таблица 2

Свойства смешанных полиамидов, полученных из солей геометрических изомеров 1,3-диаминоциклогексана с адипиновой кислотой

Соотношение геометрических изомеров в солях, %		Удельная вязкость 0,5%ного раствора полимера в крезоле	Температура размягчения, °C	Растворимость в:				Кристалличность*, %	Внешний вид полимера
цикло-	транс-			крезоле	бензоле	этиловом спирте	смеси спирта и хлорофосфорной (2:1)		
100	0	0,22	165—170	+	—	—	—	+	Аморфный
90	10	—	162—165	+	—	—	—	+	То же
80	20	0,12	152—155	+	—	—	—	—	» »
74	26	0,12	150—155	+	—	—	—	—	» »
60	40	0,11	168—180	+	—	—	—	—	» »
50	50	0,05	192—200	+	—	—	—	—	50
30	70	0,05 (разл.)	300	+	—	—	—	—	70
10	90	— (разл.)	300	+	—	—	—	—	—
0	100	0,08 (разл.)	300	+	—	—	—	—	80

* Кристалличность определяли по рентгенографическим данным.

Таблица 3

Свойства смешанных полиамидов, полученных из солей геометрических изомеров 1,3-диаминоциклогексана с азелайнной кислотой

Соотношение геометрических изомеров в солях, %		Удельная вязкость 0,5%ного раствора в крезоле	Температура размягчения, °C	Растворимость в:				Кристалличность, %	Внешний вид полимера
цикло-	транс-			крезоле	бензоле	этиловом спирте	смеси спирта и хлорофосфорной (2:1)		
100	0	0,23	125—130	+	—	—	—	+	Аморфный
80	20	0,13	108—114	+	—	—	—	+	Прозрачный, бесцветный
50	50	0,11	120—124	+	—	—	—	—	То же
30	70	0,09	136—150	+	—	—	—	—	» »
0	100	0,08 (разл.)	290	+	—	—	—	—	Непрозрачный
								75	Непрозрачный, коричневый

ных этих таблиц, по мере увеличения содержания в полиамиде *транс*-формы диамина падает растворимость получаемого смешанного полиамида в смеси этилового спирта с хлороформом. Одновременно с этим наблюдается уменьшение содержания аморфной части и рост кристалличности. Так, полимеры, содержащие до 50% *транс*-формы, являются прозрачными, стеклоподобными веществами. Дальнейшее увеличение содержания *транс*-формы приводит к получению непрозрачных кристаллических полимеров.

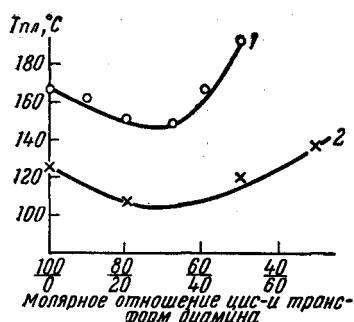


Рис. 1

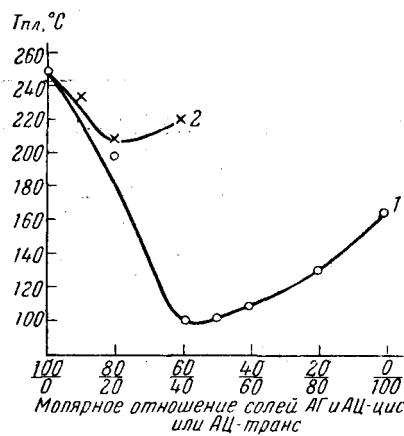


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температур плавления полиамидов при различном соотношении цис- и транс-форм 1,3-диаминоциклогексана
1 — полиамиды с адипиновой кислотой; 2 — полиамиды с азелаиновой кислотой

Рис. 2. Изменение температур плавления смешанных полиамидов, полученных из гексаметилендиаммонийадипината (АГ) и соли адипиновой кислоты с цис-1,3-диаминоциклогексаном (АЦ-цис) (1) и с транс-1,3-диаминоциклогексаном (АЦ-транс) (2), в зависимости от соотношения исходных компонентов

Как видно на рис. 1, изменение температуры плавления смешанных полиамидов в зависимости от соотношения компонентов имеет обычный характер. Изменение происходит таким образом, что при увеличении содержания транс-формы 1,3-диаминоциклогексана сначала наблюдается снижение температуры плавления и при содержании транс-формы ~20 мол. % на кривой имеется минимум. Дальнейшее увеличение содержания транс-изомера приводит к повышению температуры плавления полиамидов. При достаточно большом содержании транс-изомера полиамиды уже не плавятся без разложения. Такая зависимость приблизительно одинакова как в случае смешанных полиамидов, полученных из адипиновой, так и из азелаиновой кислот. Разница только в том, что смешанные полиамиды, полученные из азелаиновой кислоты, отличаются более низкими температурами плавления и лучшей растворимостью.

Далее нами были получены смешанные полиамиды, одним из исходных компонентов для получения которых являлся гексаметилендиаммонийадипинат, а вторым компонентом в первой системе — соль адипиновой кислоты и цис-формы диамина, и во второй системе — соль адипиновой кислоты и транс-формы диамина. Свойства таких смешанных полиамидов приведены в табл. 4 и 5.

В системе смешанных полиамидов, полученных из гексаметилендиаммонийадипината и цис-1,3-циклогександиаммонийадипината (табл. 4), с ростом содержания цис-1,3-диаминоциклогексана падает кристалличность, увеличивается прозрачность и аморфность получаемых полимеров и их растворимость в смеси этилового спирта и хлороформа. Температура

Таблица 4

Свойства смешанных полиамидов, полученных из гексаметилендиамонийадипината (АГ) и *цис*-1,3-циклогександиамонийадипината (АЦп)

Соотношение исходных солей, мол. %	АГ	АЦп	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле	Температура размягчения, °C	Растворимость в:				Кристалличность, %	Внешний вид полимера
					крезоле	бензоле	этиловом спирте	смеси спирта и хлоробензона (2:1)		
100	0	0,77	248—252	+	—	—	—	—	100	Непрозрачный, белый
80	20	0,43	198—210	+	—	—	—	—	50	То же
60	40	0,18	98—106	+	—	—	—	—	20	Просвечивающий
50	50	0,16	100—112	+	—	—	—	+	20	То же
40	60	0,12	108—118	+	—	—	—	+	Аморфный	Прозрачный
20	80	0,13	130—138	+	—	—	—	+	То же	То же
0	100	0,21	164—170	+	—	—	—	+	»	»

Таблица 5

Свойства смешанных полиамидов, полученных из гексаметилендиамонийадипината (АГ) и *транс*-1,3-циклогександиамонийадипината (АЦт)

Соотношение исходных солей, мол. %	АГ	АЦт	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	Температура размягчения, °C	Растворимость в:			Внешний вид полимера
					крезоле	бензоле	этиловом спирте	
100	0	0,77	248—252	+	—	—	—	Белый
90	10	0,31	232—236	+	—	—	—	То же
80	20	0,34	204—208	+	—	—	—	Просвечивающий, светло-желтый
60	40	0,32	218—220	+	—	—	—	Светло-желтый
50	50	—	300 (разл.)	+	—	—	—	Непрозрачный, светло-желтый
40	60	—	То же	+	—	—	—	Темный порошок
20	80	0,10	» »	+	—	—	—	То же
0	100	0,10	» »	+	—	—	—	» »

плавления полиамидов этой системы изменяется таким образом, что сначала, при увеличении содержания соли *цис*-изомера 1,3-диаминоциклогексана, происходит понижение ее, причем минимум температуры плавления приходится на продукт, содержащий 40% соли *цис*-1,3-диаминоциклогексана. При увеличении содержания этой соли выше 40% наблюдается снова повышение температур плавления. В случае системы, содержащей соли *транс*-1,3-диаминоциклогексана (табл. 5), минимальную температуру плавления имеет продукт, содержащий 20% соли *транс*-формы. После этого наблюдается повышение температуры плавления (рис. 2). Вторая система, содержащая соли *транс*-формы 1,3-диаминоциклогексана, отличается более высокими температурами плавления и отсутствием растворимости во всех растворителях, кроме крезола; эти продукты представляют собой непрозрачные, белые блоки или темного цвета порошки. Только продукт, соответствующий минимуму температур плавления, несколько просвечивает в проходящем свете.

Обсуждение результатов

Как видно из полученных данных, геометрическая изомерия исходного диамина оказывает существенное влияние на свойства получаемых полиамидов. Это может быть объяснено тем обстоятельством, что *транс*-формы диаминов имеют более вытянутую молекулу и обеспечивают поэтому образование полимера с более прямой цепью, что, естественно, облегчает кристаллизацию и отражается на всех остальных свойствах полимера — уменьшается растворимость, повышается температура плавления, увеличивается кристалличность. В противоположность этому полиамиды из *цис*-формы диаминов дают молекулы, цепи которых имеют весьма неправильную форму и очень склонны к скручиванию и переходу в аморфное состояние. Из изложенного ясно, что полиамиды из *цис*-формы диамина должны легко переходить в аморфное состояние и отличаться повышенной растворимостью и более низкими температурами плавления, что и наблюдается на практике.

Можно отметить известную аналогию в свойствах полиамидов из *транс*-формы 1,3-диаминоциклогексана, так же как и полиамидов из *транс*-формы 1,4-диаминоциклогексана, со свойствами полиамидов, полученных из соответствующих ароматических *п*- и *м*-фенилендиаминов. Однако, по-видимому, конфигурация *транс*-форм гидрированных *м*- и *п*-фенилендиаминов такова, что они имеют более линейную форму, чем их ароматические аналоги, и поэтому подобные макромолекулы легче упорядочиваются, что и находит свое выражение в их большой склонности к кристаллизации, в еще более высоких температурах плавления и других особенностях, описанных ранее [6].

Экспериментальная часть

Получение смеси изомеров 1,3-диаминоциклогексана. В автоклав помещают 100 г свежеперегнанного *м*-фенилендиамина (т. пл. 63—64°; т. кип. 282°), 100 мл метилциклогексана (n_D^{20} 1,4236; т. кип. 101°) и 2—3% двуокиси рутения, считая на исходный диамин; двуокись рутения получают прокаливанием порошкообразного рутения на воздухе. Гидрирование проводят под давлением 105—110 атм и при 135—150° до прекращения поглощения водорода. Реакционную смесь, представляющую собой густую массу, извлекают из автоклава при помощи метанола. После двухкратной перегонки получают смесь *цис*- и *транс*-форм 1,3-диаминоциклогексана, представляющую собой бесцветную маслобобразную жидкость, темнеющую на воздухе; т. кип. 97°/30 мм, что соответствует литературным данным [7], n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 0,9570; $MR_{\text{найд.}}$ 34,81, $MR_{\text{выч.}}$ 34,55. Хорошо смешивается с водой. Выход 79,2 г, что составляет 75% от теоретического.

Разделение смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диаминоциклогексана. К раствору 27,29 г (0,239 моля) диамина (смеси изомеров) в 290 мл абсолютного этанола прибавляют горячий раствор 34,78 г (0,238 моля) адипиновой кислоты в 195 мл абсолютного этанола. Сразу же выпадает кристаллический осадок — смесь солей изомерных диаминов и адипиновой кислоты. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают абсолютным этанолом и сушат при комнатной температуре. 22,3 г полученной смеси солей растворяют в 265 мл 90%-ного этанола при 80—90°. Раствор тщательно перемешивают и медленно охлаждают. При ~60° из раствора кристаллизуется соль *транс*-формы диамина. Ее отфильтровывают, промывают этанолом и серным эфиром и сушат в сушильном шкафу при 80° до постоянного веса; выход 8 г. Температура плавления после двухкратной перекристаллизации из спирта 235—236°. К фильтрату после отделения первой фракции добавляют 60 мл абсолютного этанола и кипятят 1—2 мин. После

выдерживания в холодильнике при -6° в течение суток выпадает соль *цис*-формы диамина и адипиновой кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом и сушият в сушильном шкафу при 80° до постоянного веса; выход 13,4 г. После двухкратной перекристаллизации из спирта соль плавится при $212-213^{\circ}$.

Аналогичная методика разделения *цис*- и *транс*-изомеров была применена для получения солей *цис*- и *транс*-форм 1,3-диаминоциклогексана с алифатическими кислотами

Таблица 6

Температуры плавления солей *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диаминоциклогексана с алифатическими кислотами

Соль 1,3-диаминоциклогексана с кислотой	Геометрический изомер диамина	Т. пл. соли, $^{\circ}\text{C}$
Адипиновой	<i>цис</i> -	212—213
	<i>транс</i> -	235—236
Азелайновой	<i>цис</i> -	175—176
	<i>транс</i> -	182—184
Себациновой	<i>цис</i> -	170—171
	<i>транс</i> -	195—196,5

из спирта дает игольчатые кристаллы лимонного цвета, плавящиеся при 254° , что соответствует литературным данным [8].

Описанным способом не удалось выделить *цис*-форму диамина из соли *цис*-1,3-диаминоциклогексана с адипиновой кислотой. При неоднократном повторении опыта была выделена только *транс*-форма диамина, что свидетельствует о наличии в данных условиях изомеризации *цис*-формы в *транс*-форму.

Выделение *цис*-1,3-диаминоциклогексана. К 18,1 г соли *цис*-1,3-диаминоциклогексана с адипиновой кислотой добавляют 36,2 г соды и 200 мл абсолютного этанола и кипятят с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем смесь охлаждают, добавляют 50 г окиси кальция и отгоняют спирт. После отгонки основного количества спирта добавляют уксусноэтиловый эфир, смесь кипятят и фильтруют горячей. Из фильтрата отгоняют растворитель и диамин. После двухкратной перегонки диамин представляет собой бесцветную маслообразную жидкость с т. кип. 198° . Пикрат — игольчатые кристаллы желтого цвета, плавящиеся при 265° . Константы *цис*-1,3-диаминоциклогексана и его пикрата хорошо согласуются с описанными в литературе [8].

Синтез полiamидов. Поликонденсацию проводили в три стадии по следующей методике. Исходные соли или их смеси нагревали в запаянных ампулах в атмосфере азота при $200-250^{\circ}$ в течение 3—5 час. Температуру регулировали для смесей, содержащих *цис*-изомер, таким образом, чтобы реакционная масса была все время в расплавленном состоянии. Это достигалось тем, что по мере образования в процессе поликонденсации продуктов с более высокой температурой плавления постепенно повышали температуру бани. Для смесей, содержащих *транс*-изомер, температура была не выше 250° (так как при более высокой температуре начиналось разложение полiamida) и под конец реакции обычно шла в твердой фазе. Затем полученные продукты нагревали в токе азота при $200-250^{\circ}$ в течение 5—6 час. и после этого в вакууме при $200-250^{\circ}$ и остаточном давлении 3—5 мм в течение 3—5 час. Для полученных полiamидов определяли: температуру размягчения, плавления или разложения; удельную вязкость 0,5%-ных растворов в трикрезоле, растворимость в некоторых органических растворителях и степень кристалличности по рентгенографическим данным (см. табл. 2, 3, 4, 5, 6).

Выделение *транс*-1,3-диаминоциклогексана. Смесь 5,87 г соли *транс*-1,3-диаминоциклогексана с адипиновой кислотой и 3,5 г твердого едкого кали нагревают в колбочке Вюрца емкостью 50 мл. После двухкратной перегонки выделено 1,1 г диамина с т. кип. $202-204^{\circ}$. С пикриновой кислотой диамин образует пикрат, который при кристаллизации из спирта дает игольчатые кристаллы лимонного цвета, плавящиеся при 254° , что соответствует литературным данным [8].

Выводы

1. Разработана методика разделения смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диаминоциклогексана через их соли с дикарбоновыми кислотами.
2. Получены полиамиды из солей *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диаминоциклогексана с адипиновой, азелаиновой и себациновой кислотами.
3. Полиамиды из *транс*-1,3-диаминоциклогексана имеют более высокие температуры плавления, более кристалличны и плохо растворимы, в то время как полиамиды из *цис*-формы 1,3-диаминоциклогексана аморфны, хорошо растворимы и обладают более низкими температурами плавления.
4. Получены и исследованы системы смешанных полиамидов, содержащих *цис*- и *транс*-изомеры 1,3-диаминоциклогексана и гексаметилендиамин в различных комбинациях.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 261, 1954; 103, 623, 843, 1955.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163, 558, 934.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 554.
4. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 217.
5. A. E. Barkdole, H. W. Gray, W. Kirk, D. C. Pease, R. S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., 75, 1238, 1953.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общ. хим., 27, 1600, 1957.
7. Амер. пат. 2606925; C. A. 47, 3874, 1953.
8. A. Skita, R. Rössler, Ber., 72, 461, 1936.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XIX. POLYAMIDES FROM THE *cis*-AND *trans*-ISOMERS OF 1,3-DIAMINOCYCLOHEXANE AND ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS

T. M. Frunze, V. V. Korshak, Z. V. Romanova

S u m m a r y

Polyamides have been prepared from the salts of the *cis*-and *trans*-isomers of 1,3-diaminocyclohexane and adipic, azelaic and sebacic acids. All polyamides obtained from the *trans*-isomers had higher melting temperatures and were more crystalline and less soluble than the polyamides from the *cis*-isomers.

A study of the properties of mixed polyamides produced from *cis*-and *trans*-isomers in different ratios showed that the compounds containing the *trans*-isomer up to 40% are transparent, soluble products, further increase in the *trans*-isomer content of the polyamide leading to loss in solubility and increase in crystallinity.

Mixed polyamides have also been obtained, containing hexamethylenediamine in addition to the *cis*-or *trans*-1,3-diaminocyclohexane.