

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

ХХV. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ПИПЕРАЗИНА, НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

B. V. Коршак, T. M. Фрунзе, L. V. Козлов¹

Полиамиды из пиперазина могут представить большой интерес, так как пиперазин является вторичным диамином; поэтому в полиамидах на его основе должны отсутствовать водородные связи. Это должно отразиться на ряде свойств таких полигидридов. С другой стороны, пиперазин является циклическим диамином, что также выделяет его из ряда обычных соединений этого типа.

Впервые полигидрид из пиперазина был получен Карозерсом [1] при поликонденсации соли себациновой кислоты с пиперазином, однако подробно этот полигидрид не исследовался. Позднее некоторыми авторами [2–5] были предприняты попытки получения полигидридов из пиперазина. Получить волокнообразующие полигидриды из пиперазина с некоторыми дикарбоновыми кислотами впервые удалось Лизеру с сотрудниками [2].

Сравнительно небольшое число известных полигидридов пиперазина объясняется тем, что получение таких полигидридов обычным методом поликонденсации сопряжено с рядом трудностей. Многие соли пиперазина с дикарбоновыми кислотами имеют относительно высокие температуры плавления, вследствие чего их расплавление сопровождается деструкцией с частичным улетучиванием пиперазина [2]. Поэтому поликонденсация в расплаве в токе азота не дает возможности получить полимеры с достаточно большим молекулярным весом, так как за счет улетучивания некоторого количества пиперазина нарушается эквивалентное соотношение исходных компонентов. Лизер [2] проводил первую стадию поликонденсации в растворителе, но и в этом случае для получения полигидрида с оптимальными свойствами требуется дополнительная поликонденсация в расплаве, что значительно удлиняет продолжительность процесса поликонденсации.

Устранить эти недостатки позволит, возможно, метод получения полигидридов поликонденсацией на границе раздела фаз, так как образование полигидридов по этому способу происходит при комнатной температуре и в течение нескольких минут. В патентной литературе имеется указание на возможность получения полигидридов из пиперазина на границе раздела фаз [6]. Целью настоящей работы является применение метода межфазной поликонденсации для получения на основе пиперазина различных как однородных, так и смешанных полигидридов и исследование их свойств.

Нами были получены однородные и смешанные полигидриды на границе раздела фаз из хлорангидридов: адипиновой (А), азелайновой (Аз), себациновой (С), фталевой (Фо), изофталевой (Фм) и терефталевой (Фп) кислот с пиперазином (П), этилендиамином (Э), гексаметилендиамином (Г) и ионаметилендиамином (Н). Выбор таких исходных веществ, казалось

¹ В проведении экспериментальной работы принимала участие Л. В. Жирова.

Таблица 1

Свойства однородных полiamидов, полученных межфазной поликонденсацией

Полиамиды	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ¹	Интервал температур течения, °C	Гетероцепочная характеристика, %	Полиамиды	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ¹	Интервал температур течения, °C	Гетероцепочная характеристика, %
АП	0,39 ²	330—350	33,33	ФпП	0,94 ²	360—380	—
АЗП	0,57 ²	145—148	22,22			с разложением	
СП	0,86 ³	170—172	20,00				
ФоП	0,068 ²	240—260	—	СЭ	0,53 ²	275—280	20,00
ФмП	0,65 ²	250—565	—	СГ	0,56 ³	212—215	14,28
				СН	0,27 ²	198—202	11,76

¹ Приведенную вязкость вычисляли по уравнению $\eta = \eta_{\text{нд}}/c$.² Приведенную вязкость определяли в 95%-ной серной кислоте.³ Приведенную вязкость определяли в трикрезоле.

Таблица 2

Растворимость полимеров

Обозначение полимера	Растворители													
	Муравьинная кислота (85 %-ная)	Салициловая кислота	Трикрезол	Бензиловый спирт	Хлороформ	Хлороформ—метанол (0,5 : 0,5)	Димектилформамид	Циклогексанон	Этанол (80%-ный)	Бензол	Вода	Метилцеллюлоза	Диоксан	Относительная растворимость
АП	3	3	3	3	1	1	1	1	1	0	0	1	0	18
АЗП	3	3	3	3	3	1	1	1	1	0	0	1	0	22
СП	3	2	3	3	3	1	1	1	1	0	0	1	0	21
ФоП	3	3	3	3	3	2	2	1	0	0	0	1	0	24
ФмП	3	3	3	3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	16
ФпП	2	2	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
СЭ	2	2	3	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	10
СГ	2	2	3	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	10
СН	1	2	3	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	8

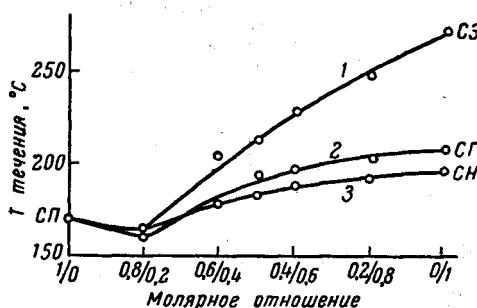
Примечание. 0 — не растворяется в кипящем растворителе; 1 — растворяется в кипящем растворителе, на холоду осаждается; 2 — растворяется в кипящем растворителе, на холоду не осаждается; 3 — растворяется на холоду; относительная растворимость — сумма числовых значений для 13 растворителей.

нам, дает более полное представление о свойствах полiamидов, содержащих остатки пиперазина. Хлорангидриды применяли в виде 0,2 M растворов в бензоле, а диамины — в виде водных растворов той же концентрации, приготовленных в 0,4 M растворе KOH.

Полiamиды получали при перемешивании исходных растворов механической мешалкой, делающей ~1000 об/мин., в течение 10 мин. при комнатной температуре. Образующийся в виде порошка полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре, последовательно промывали ацетоном, теплой водой до отрицательной реакции на Cl^- , метанолом и эфиром и затем сушили в вакууме при 80—100° и 10 мм в течение 6 час. Выходы полимеров колебались от 30 до 60% от теоретического. Для всех полученных полимеров определяли вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле или в 95%-ной серной кислоте при 20°, интервалы температур размягчения и течения и растворимость в различных органических растворителях. Кроме того, для отдельных образцов определяли механические характеристики. Полученные результаты для однородных полiamидов приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из сравнения приведенных в табл. 1 температур течения полиамидов, полученных из хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот с пиперазином, уменьшение длины метиленовой цепочки кислоты приводит к росту температуры течения полимера. Так, например, температура течения полипиперазинадипинамида равна 330—350°, а полипиперазинсебацинамида 170—172°. Сравнение температуры течения последнего с температурой течения полипиперазиназелайнамида показывает, что полиамид, полученный из кислоты с четным числом метиленовых групп, плавится выше, чем полиамид, полученный из кислоты с нечетным числом метиленовых групп, несмотря на то, что последний содержит меньшее число их. При сравнении полиамидов, полученных из хлорангидрида себациновой кислоты с этилен-, гексаметилен- и нонаметилендиаминами, можно заметить, что температура течения также зависит от числа метиленовых групп в диамине и от четности и нечетности их. При этом наблюдаются те же закономерности, что и в случае различных кислот.

Изменение температур течения в зависимости от соотношения исходных компонентов для смешанных полиамидов систем:



При сравнении полиамидов, полученных из хлорангидрида себациновой кислоты с этилен-, гексаметилен- и нонаметилендиаминами, можно заметить, что температура течения также зависит от числа метиленовых групп в диамине и от четности и нечетности их. При этом наблюдаются те же закономерности, что и в случае различных кислот.

1 — СП/СЭ; 2 — СП/СГ; 3 — СП/СН

Как видно из данных табл. 1, полиамиды, полученные из себациновой кислоты и алифатических диаминов, плавятся значительно выше, чем полипиперазинсебацинамид. Это можно объяснить тем, что полиамиды из дикарбоновых кислот и пиперазина не способны к образованию водородных связей, что значительно понижает величины межцепного взаимодействия этих полимеров.

Различия в температурах течения полиамидов, полученных из пиперазина с хлорангидридами терефталевой, изофталевой и фталевой кислот, связаны, очевидно, с различной упаковкой цепей макромолекул, обусловленной изомерией расположения карбоксильных групп. Так, полипиперазинтерефталамид, содержащий *n*-фениленовое ядро, обладает наибольшей симметрией и имеет самую высокую температуру течения, в то время как температуры течения полиамидов, содержащих *o*- и *m*-фениленовые ядра, значительно ниже. Различие *o*- и *m*-изомерии существенно не сказывается на свойствах полиамидов. Как видно из табл. 2, полиамиды, содержащие пиперазин (за исключением полипиперазинтерефталамида), растворяются в обычных органических растворителях лучше, чем полиамиды, полученные из тех же кислот с алифатическими диаминами. По-видимому, это можно объяснить меньшей молекулярной когезией их из-за отсутствия водородных связей. Плохая растворимость полипиперазинтерефталамида связана, очевидно, с большей жесткостью его цепей.

В табл. 3—5 приведены свойства смешанных полиамидов некоторых бинарных систем.

Изменение содержания пиперазина в смешанных полиамидах, как видно из данных табл. 3, существенно влияет на температуру течения, растворимость и механические свойства смешанных полиамидов (см. табл. 3—5). Увеличение содержания в смешанных полиамидах остатков алифатического диамина, т. е. амидных групп, способных образовывать водородные связи, приводит к возрастанию температур течения и ухудшению растворимости полимеров; разрывная прочность почти не изменяется.

Как видно из рисунка, введение в полипиперазинсебацинамид остатков различных алифатических диаминов не приводит к существенному

Таблица 3

Свойства смешанных полиамидов, полученных методом межфазной полякоиденсации

Молярное соотношение исходных компонентов ¹	Исходные компоненты											
	СП/СЭ				СП/СГ				СП/СН			
	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-й серной кислоте ²	Интервал температуры течения, °C	Гетероцепная характеристика, %	Количество амидных групп, способных образовывать водородные связи, % ³	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в трихлорэтиле	Интервал температуры течения, °C	Гетероцепная характеристика, %	Количество амидных групп, способных образовывать водородные связи, % ³	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-й серной кислоте ²	Интервал температуры течения, °C	Гетероцепная характеристика, %	Количество амидных групп, способных образовывать водородные связи, % ³
1 : 0	—	170—172	20,00	—	0,86	170—172	20,00	—	—	170—172	20,00	—
0,9 : 0,1	0,68	168—175	20,00	2,00	0,72	164—172	19,23	1,92	0,55	168—175	18,69	1,87
0,8 : 0,2	0,73	165—175	20,00	4,00	0,73	160—165	18,50	3,70	0,54	165—175	17,56	3,50
0,6 : 0,4	0,62	205—215	20,00	8,00	0,73	180—200	17,24	6,90	0,46	180—185	15,62	6,25
0,5 : 0,5	0,71	215—225	20,00	10,00	0,80	195—205	16,66	8,33	0,45	185—195	14,81	7,40
0,4 : 0,6	0,72	230—245	20,00	12,00	0,63	200—205	16,13	9,67	0,39	190—195	14,08	8,45
0,2 : 0,8	0,76	250—260	20,00	16,00	0,76	205—210	15,15	12,12	0,36	192—195	12,82	10,25
0 : 1	0,53	275—280	20,00	20,00	0,56	212—215	14,28	14,28	0,27	198—202	11,76	11,76

¹ Соотношение исходных компонентов дано в том же порядке, как и в графе «исходные компоненты».² См. сноску 1 к табл. 1.³ Количество амидных групп, способных образовывать водородные связи, вычисляли по структурным формулам.

понижению температуры течения. Очевидно, это можно объяснить тем, что с введением в полимерную цепь остатков алифатического диамина, наряду с увеличением гибкости цепей, появляется возможность образования водородных связей за счет водорода амидных групп алифатического диамина. Оба эти фактора приводят к увеличению молекулярной когезии полимера. Очевидно, это влияние уравновешивает действие

Таблица 4
Растворимость смешанных полiamидов¹

Молярное соотношение компонентов	Растворители												Относительная растворимость
	Муррывиновая кислота (85% наф)	Соляная кислота	Трикарбон	Бензиловый спирт	Хлороформ	Хлороформ—этанол (50 : 50)	Диметилформамид	Циклогексанон	Этанол (80%ный)	Бензол	Вода	Метилцеллюзоль	
Система СП/СЭ													
1:0	3	2	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	21
0,9:0,1	3	2	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	21
0,8:0,2	3	2	3	3	1	1	1	1	0	0	1	0	17
0,6:0,4	2	2	3	2	0	0	1	1	0	0	1	0	13
0,4:0,6	2	2	3	2	0	0	1	1	0	0	1	0	12
0,2:0,8	2	2	3	2	0	0	1	1	0	0	1	0	12
0:1	2	2	3	2	0	0	1	0	0	0	0	0	10
Система СП/СГ													
1:0	3	2	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	21
0,9:0,1	3	2	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	21
0,8:0,2	3	2	3	3	1	1	1	1	0	0	1	0	17
0,6:0,4	3	2	3	2	1	1	1	1	0	0	1	0	16
0,4:0,6	3	2	3	2	0	1	1	1	0	0	1	0	15
0,2:0,8	3	2	3	2	0	1	1	0	1	0	0	0	13
0:1	2	2	3	2	0	0	1	0	0	0	0	0	10
Система СП/СН													
1:0	3	2	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	21
0,9:0,1	2	2	3	2	1	1	1	1	0	0	1	0	16
0,8:0,2	2	2	3	2	1	1	1	1	0	0	1	0	16
0,6:0,4	1	2	3	2	1	1	1	1	0	0	1	0	15
0,4:0,6	1	2	3	2	1	1	1	1	0	0	1	0	14
0,2:0,8	1	2	3	2	0	0	1	1	0	0	0	0	10
0:1	1	2	3	1	0	0	1	0	0	0	0	0	8

¹ См. примечание к табл. 2.

нерегулярности строения макромолекул образующегося смешанного полiamида, благодаря чему здесь не наблюдается резкого понижения температуры течения. Введение в полипиперазинсебацинамид более 20 мол. % остатков алифатического диамина приводит к повышению температуры течения.

В зависимости от длины метиленовой цепочки алифатического диамина, вводимого в полипиперазинсебацинамид, температура течения изменяется различно: чем короче эта цепь, тем резче происходит возрастание температуры течения полимера. Так, например, введение остатков этилендиамина (кривая 1) приводит к более высоким температурам течения полимерных продуктов, чем введение гекса- и nonаметилендиамина (кривые 2 и 3). Это находится в соответствии с зависимостью изменения температуры течения полiamидов от гетероцепной характеристики [7]. Влияние гетероцепной характеристики проявляется и в отношении растворимости, как это видно из данных табл. 4.

Представляло также интерес выяснение влияния реакционной способности исходных диаминов на строение и свойства смешанных полиамидов, получающихся при реакции межфазной поликонденсации.

Для выяснения этого вопроса нами были выбраны реакции пиперазина и гексаметилендиамина с хлорангидридом себациновой кислоты. Если различие в реакционной способности этих диаминов достаточно велико, то образующийся на первых этапах реакции межфазной поликонденсации сополимер должен содержать больше остатков более активного диамина, а по ходу реакции состав сополимера должен изменяться, обогащаясь остатками второго, менее активного компонента. Реакцию проводили вытягиванием пленки полимера из реакционной среды. Полученный продукт был разделен на три части таким образом, что все части отбирали последовательно в течение равных промежутков времени. Для этих трех продуктов, полученных на разных этапах реакции, были определены: элементарный состав, температуры размягчения и течения (по термомеханическим данным) и вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле при 20°. Полученные данные приведены в табл. 6.

Таблица 5
Механические свойства некоторых смешанных полиамидов

исходные компоненты	Молярное соотношение исходных компонентов ¹	Прочность на разрыв, кГ/с·м ²	Относительное удлинение, %
СП/СГ	1 : 0	400	4—5
СП/СГ	0,8 : 0,2	396	4—5
СП/СГ	0,6 : 0,4	327	3
СП/СГ	0,4 : 0,6	310	3
СП/СГ	0,2 : 0,8	386	3
СП/СЭ	0,4 : 0,6	552	6—8
СП/СН	0,4 : 0,6	100 ²	4

¹ Соотношение исходных компонентов дано в том же порядке, как и в графе «исходные компоненты».

² Разрыв пленки у зажима.

Таблица 6

Свойства фракций смешанного полиамида СП/СГ, полученного межфазной поликонденсацией

Фракция	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле ¹	Интервал температуры течения, °С	Элементарный состав, %					
			С		Н		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	0,57	195—205	66,90	67,4	10,58	10,17	10,03	10,48
2	0,59	195—205	66,27 66,59	67,4 10,51	10,60 10,17	9,90	10,48	
3	0,60	195—205	66,29	67,4	10,36	10,17	9,99	10,48

¹ См. сноску 1 к табл. 1.

² Элементарный состав вычисляли для формулы $[-\text{OC}(\text{CH}_2)_8-\text{CONH}-\text{-(CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_8\text{CON}(\text{CH}_2)_4\text{N-}]_x$. Элементарный состав, вычисленный для однородных полиамидов, составляет для поли-СП, %: С 66,67; Н 9,58; N 11,10; для поли-СГ, %: С 68,04; Н 10,71; N 9,92.

Как видно из данных этой таблицы, интервалы температур течения и элементарный состав этих трех продуктов существенно не различаются. Очевидно, различия в реакционной способности исходных диаминов не столь велики, чтобы оказаться при данных условиях существенное влияние на состав и свойства образующихся продуктов.

Выводы

1. Получены полиамиды из пиперазина с хлорангидридами адипиновой, азелаиновой, себациновой, фталевой, изофталевой и терефталевой кислот, а также из этилен-, гексаметилен- и nonamетилендиамина с хлорангидридом себациновой кислоты поликонденсацией на границе раздела двух фаз.

2. Синтезированы бинарные системы смешанных полиамидов из хлорангидрида себациновой кислоты и смеси пиперазина с этилен-, гексаметилен- и nonаметилендиамином, взятых в различных соотношениях.

3. Показано, что температуры течения и растворимость полиамидов, полученных на основе пиперазина и хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот, зависят от количества метиленовых групп в кислоте, а также от ее четности и нечетности.

4. Найдено, что температуры течения и растворимость полиамидов, полученных из пиперазина и ароматических дикарбоновых кислот, зависят от расположения карбоксильных групп в ядре.

5. Показано, что введение в полипиперазинсебацинамид 20 мол. % остатков алифатического диамина приводит к снижению его температуры течения. Дальнейшее увеличение содержания остатков алифатического диамина приводит к росту температур течения и снижению растворимости смешанных полиамидов.

6. Установлено, что различия в реакционной способности пиперазина и гексаметилендиамина при данных условиях не оказывают влияния на состав и свойства образующегося смешанного полиамида.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, Амер. пат. 2130948, 1933; Chem. Abstrs., 32, 9519, 1938.
2. T. Lieser, H. Gehlen, M. Gehlen-Keller, Liebig's Ann., 556, 114, 1944.
3. R. Aelion, Ann. chimie, 3, 5, 1948.
4. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2532, 1951.
5. C. W. Hamilton, M. M. Epstein, Modern Plastics, 36, 150, 206 1959.
6. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 121, 458, 1958.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXV. SYNTHESIS AT THE INTERFACIAL BOUNDARY OF POLYAMIDES CONTAINING PIPERAZINE UNITS

V. V. Korshak, T. M. Frunze, L. V. Kozlov

Summary

A description has been presented of polyamides synthesized by the interfacial polycondensation of piperazine with adipyl, azelayl, sebacyl, phthalyl, isophthalyl and terephthalyl chlorides and of ethylenehexamethylene and nonamethylene-diamine with sebacyl chloride. Binary systems have been obtained of mixed polyamides of sebacyl chloride with mixtures of piperazine and ethylene-, hexamethylene- and nonamethylenediamine in varying proportions. It has been found that the flow temperatures and the solubilities of the polyamides on the basis of piperazine and the chlorides of aliphatic dicarboxylic acids depend upon the number of methylene groups in the acid and also upon whether they are of odd or even number. For the polyamides obtained from aromatic dicarboxylic acids and piperazine the flow temperatures and solubilities depend upon the position (*o*-, *m*-, *p*-) of the carboxyl groups in the ring.

The incorporation of 20 mole% aliphatic diamine residues in polypiperazinasebacamide brings about a fall in its flow temperature. Further increase in aliphatic diamine content, however, leads to an increase in the flow temperature and a decrease in solubility of the mixed polyamides. It has been found that the difference in reactivity of piperazine and hexamethylenediamine under the given conditions does not affect the composition and properties of the mixed polyamide.