

## ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXVI. СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ ИЗ ПИПЕРАЗИНА И АЛИФАТИЧЕСКИХ  
И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ*В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов<sup>1</sup>*

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны некоторые однородные и смешанные полиамиды, полученные из пиперазина с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами на границе раздела фаз. Было показано, что изменение свойств таких полимеров подчиняется тем же закономерностям, что и изменение свойств полиамидов, полученных из алифатических диаминов и дикарбоновых кислот. Так, например, сохраняются те же зависимости изменения температуры плавления полиамидов от количества метиленовых групп в алифатической дикарбоновой кислоте и от взаимного расположения карбоксильных групп в кольце ароматической кислоты. Было показано также, как влияет на свойства полипиперазинсебацинамида введение в макромолекулу различных количеств остатков алифатических диаминов.

Целью данной работы являлось получение смешанных полиамидов межфазной поликонденсацией пиперазина со смесями хлорангидридов ряда дикарбоновых кислот, взятых в различных соотношениях. При этом кислоты выбирали таким образом, чтобы иметь сочетания: 1) алифатическая кислота — ароматическая кислота и 2) две различные ароматические кислоты. В литературе имеются лишь отдельные отрывочные сведения о таких полимерах [2, 3].

Нами были получены смешанные полиамиды из пиперазина с хлорангидридами адипиновой (А), азелаиновой (А), фталевой (Фо), изофталевой (Фм) и терефталевой (Фп) кислот.

Исходные хлорангидриды применяли в виде бензольных растворов концентрации 0,2 М. Пиперазин применяли в виде растворов той же концентрации, приготовленных в 0,4 М растворе водного КОН. Реакцию межфазной поликонденсации проводили при перемешивании по методике, описанной ранее [1]. Образующиеся в процессе реакции полимеры отфильтровывали и последовательно промывали ацетоном, теплой водой (до отрицательной реакции на хлор), метанолом и эфиром и затем сушили в вакууме при 80—100° и 10 мм в течение 6 час. Для полученных сополимеров определяли удельную вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте при 20°, из которой вычисляли приведенную вязкость по уравнению  $[\eta] = \eta_{уд}/c$ . Определяли также интервалы температур течения (по термомеханическим кривым) и растворимость в обычных органических растворителях. Полученные результаты приведены в табл. 1, 2 и 3.

Как видно из табл. 1, где приведены данные о полиамидах, полученных из пиперазина и смесей алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, введение в полиамид, полученный из ароматических кислот,

<sup>1</sup> В проведении экспериментальной работы принимала участие Л. В. Жирова.

Таблица 1

Свойства смешанных полиамидов, полученных из смесей различного состава хлорангидридов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот с пиперазином

Соотношение исходных хлорангидридов <sup>1</sup>	Исходные хлорангидриды									
	Фо/Аз		Фм/Аз		Фп/Аз		Фо/А		Фм/А	
	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С
1,0 : 0,0	0,068	240—260	0,65	250—265	0,94	360—380 разлож.	0,068	240—260	0,65	250—265
0,8 : 0,2	0,078	198—215	0,70	200—240	0,92	350 разлож.	0,066	215—230	0,63	230—245
0,6 : 0,4	0,067	150—170	0,65	150—170	0,72	300—330 разлож.	0,065	200—230	0,65	215—225
0,5 : 0,5	0,087	125—170	0,63	140—160	0,77	300—340 разлож.	0,055	170—210	0,73	190—210
0,4 : 0,6	0,094	60—80	0,59	80—100	1,00	150—300 разлож.	0,095	250—260	0,80	255—260
0,2 : 0,8	0,180	100—115	0,61	105—125	1,20	135—145	0,110	300—320	0,54	300—310
0,0 : 1,0	0,570	145—148	0,57	145—148	0,57	145—148	0,390	330—350	0,39	330—350

<sup>1</sup> Соотношение исходных хлорангидридов дано в том же порядке, что и в графе «Исходные хлорангидриды».

Таблица 2

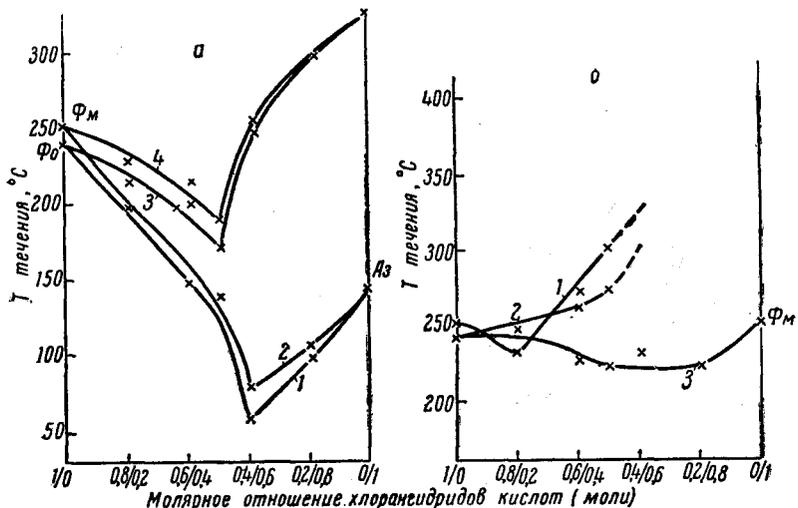
## Свойства смешанных полиамидов, полученных из смеси ароматических дикарбоновых кислот с пиперазином

Молярное соотношение исходных хлорангидридов <sup>1</sup>	Исходные хлорангидриды					
	Фм/Фп		Фо/Фп		Фо/Фм	
	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 95%-ной серной кислоте	Интервал температуры течения, °С
1,0:0,0	0,65	250—265	0,068	240—260	0,068	240—260
0,8:0,2	0,59	230—270	0,070	250—290	0,055	250—260
0,6:0,4	0,65	270—280	0,073	разлож. 260—290	0,055	225—240
0,5:0,5	0,70	300—380	0,085	разлож. 280—350	0,072	220—245
0,4:0,6	0,74	разлож. 320—380	0,080	разлож. 300—350	0,077	230—240
0,2:0,8	0,61	разлож. 350—380	0,160	разлож. 320—380	0,120	220—230
0,0:1,0	0,94	разлож. 360—380	0,940	разлож. 360—380	0,650	250—265

<sup>1</sup> См. сноску 1 к табл. 1.

остатков алифатической дикарбоновой кислоты существенно понижает температуру течения (см. также рис. 1, а).

Следует отметить низкие значения вязкости для полиамидов, полученных из фталевой кислоты. Причину этого явления нельзя видеть



Изменение температур течения в зависимости от соотношения исходных компонентов для смешанных полиамидов систем: а — ароматическая и алифатическая дикарбоновые кислоты; б — две ароматические дикарбоновые кислоты;

а : 1 — Фм/Аз; 2 — Фм/Аз; 3 — Фо/А; 4 — Фм/А; б : 1 — Фм/Фп; 2 — Фо/Фп; 3 — Фо/Фм

только в склонности этой кислоты к образованию имидных циклических группировок, так как в случае вторичного диамина (пиперазина) такие циклы образовываться не могут. Возможно, anomalно низкие значения

Растворимость смешанных полиамидов, полученных на основе пиперазина<sup>1</sup>

Исходные компоненты	Молярное соотношение исходных компонентов <sup>1</sup>	Муравьиная кислота (85%-ная)	Соляная кислота	Трикрезол	Бензиловый спирт	Хлороформ	Хлороформ-этанол (50 : 50)	Диметилформамид	Циклогексанон	Этан	Бензол	Вода	Метилцеллюльозь	Диоксан	Относительная растворимость
Фо/Аз	1:0	3	3	3	3	3	3	2	2	1	0	0	1	0	24
Фо/Аз	0,4:0,6	3	3	3	3	3	3	2	2	1	0	0	1	0	24
Фо/Аз	0,0:1,0	3	3	3	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	22
Фм/Аз	1:0	3	3	3	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	16
Фм/Аз	0,4:0,6	3	3	3	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	22
Фм/Аз	0:1	3	3	3	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	22
Фп/Аз	1:0	1	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Фп/Аз	0,4:0,6	2	2	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
Фп/Аз	0:1	3	3	3	3	3	3	1	1	1	0	0	1	0	22
Фо/А	1:0	3	3	3	3	3	3	2	2	1	0	0	1	0	22
Фо/А	0,4:0,6	3	3	3	3	3	3	1	1	0	0	0	1	0	21
Фо/А	0:1	3	3	3	3	1	1	1	1	1	0	0	1	0	18
Фм/А	1:0	3	3	3	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	16
Фм/А	0,4:0,6	3	3	3	3	1	1	1	0	0	0	0	1	0	16
Фм/А	0:1	3	3	3	3	1	1	1	1	1	0	0	1	0	18
Фо/Фм	1,0:0,0	3	3	3	3	3	3	2	2	1	0	0	1	0	24
Фо/Фм	0,5:0,5	3	3	3	3	3	3	2	1	1	0	0	1	0	23
Фо/Фм	0,0:1,0	3	3	3	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	16
Фо/Фп	1:0	3	3	3	3	3	3	1	2	1	0	0	1	0	24
Фо/Фп	0,4:0,6	2	2	3	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	12
Фо/Фп	0:1	1	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Фм/Фп	0,5:0,5	2	2	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
Фм/Фп	0:1	1	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Фм/Фп	1:0	3	3	3	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	16

<sup>1</sup> 0 — не растворяется в кипящем растворителе; 1 — растворяется в кипящем растворителе частично или при охлаждении выпадает в осадок; 2 — растворяется в кипящем растворителе, при охлаждении не выпадает в осадок; 3 — растворяется в холодном растворителе; относительная растворимость — сумма числовых значений для 13 растворителей.

вязкости связаны со структурой макромолекулы, что является предметом изучения в настоящее время.

Как видно из рис. 1, а, введение остатков алифатической кислоты с большим числом метиленовых групп приводит к более низким температурам течения смешанных полиамидов. Так, например, введение 60 мол. % остатков азелаиновой кислоты в полипиперазинизофталамид понижает температуру течения до 80—100°, тогда как введение того же количества адипиновой кислоты понижает температуру течения только до 190—210°.

Различное расположение карбоксильных групп ароматических дикарбоновых кислот в смешанных полиамидах на основе пиперазина влияет на температуру течения обычным образом. Наиболее высокоплавкими являются смешанные полиамиды, полученные из терефталевой кислоты. Очевидно, это можно объяснить тем, что смешанные полиамиды, содержащие *n*-фениленовое ядро, имеют большую симметрию макромолекулярных цепей, а следовательно, и более жесткую структуру, чем смешанные полиамиды, содержащие *o*- и *m*-фениленовые ядра. Различие между последними уже незначительно сказывается на температурах течения полимеров.

В табл. 2 приведены данные о смешанных полиамидах, полученных из смесей двух различных ароматических дикарбоновых кислот и пиперазина. Как видно из данных этой таблицы и рис. 1, б, введение остатков *o*- и *m*-фениленовых ядер в макромолекулу полиамида, построенного из остатков *n*-фениленовых ядер и пиперазина, сильно понижает температуру течения полимера. Это, очевидно, связано с сильным нарушением симметрии макромолекулы полипиперазинтерефталамида. В то же время введение остатков фталевой кислоты в полипиперазинизофталамид приводит лишь к незначительному понижению температуры течения последнего. Очевидно, различия в строении остатков этих кислот не столь велики, чтобы приводить к сильному нарушению структуры.

В табл. 3 приведена растворимость полученных смешанных полиамидов в различных органических растворителях. Интересно отметить, что полиамиды, полученные из пиперазина, характеризуются значительно лучшей растворимостью, чем полиамиды из алифатических диаминнов. Так, все такие полиамиды растворяются даже в хлороформе, многие из них — на холоду; при нагревании растворяются в метилцеллозольве, циклогексаноне, этаноле. Хуже других в ряду пиперазиновых полиамидов растворяются полимеры, содержащие остатки терефталевой кислоты (см. табл. 3), очевидно, вследствие большой жесткости таких макромолекул. Повышенную растворимость пиперазиновых полиамидов можно связать с отсутствием в них водородных связей, благодаря чему уменьшается межцепное взаимодействие.

### Выводы

1. Межфазной поликонденсацией получены смешанные полиамиды из пиперазина и хлорангидридов адипиновой, азелаиновой, фталевой, изофталевой и терефталевой кислот.

2. Показано, что введение в полиамиды, полученные из пиперазина и ароматических дикарбоновых кислот, остатков алифатической дикарбоновой кислоты существенно понижает температуру течения полимера. Расположение карбоксильных групп в остатках ароматических дикарбоновых кислот в смешанных полиамидах, полученных из пиперазина, влияет на температуру течения обычным образом: наиболее высокоплавкими являются смешанные полиамиды, содержащие *n*-фениленовое ядро.

3. Найдено, что полиамиды, полученные из пиперазина, отличаются лучшей растворимостью в обычных органических растворителях, чем

полиамиды, полученные из алифатических диаминов. Лучше растворяются в полярных органических растворителях смешанные полиамиды, полученные из пиперазина с хлорангидридами азелаиновой, фталевой и изофталевой кислот.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 II 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, *Высокомолек. соед.*, 2, 838, 1960.
2. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2532, 1951.
3. Англ. пат. 785214; *Chem. Abstrs*, 52, № 9, 7774i, 1958.

#### ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXVI. MIXED POLYAMIDES OF PIPERAZINE WITH ALIPHATIC AND AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS

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

#### S u m m a r y

A description has been given of mixed polyamides obtained by the interfacial polycondensation of piperazine with adipyl, azelayl, phthalyl, isophthalyl and terephthalyl chlorides. The incorporation of aliphatic dicarboxylic acid units into the polyamides has been shown to markedly decrease the flow temperature of the polymer. The relative positions of the carboxyls in the aromatic dicarboxylic units of the mixed polyamides obtained on the basis of piperazine exert the usual effects; the highest melting products being the polyamides containing the p-phenylene ring. Polyamides synthesized from piperazine are characterized by higher solubilities in the conventional organic solvents than those obtained from other aliphatic diamines. Mixed polyamides obtained from piperazine and azelayl, phthalyl and isophthalyl chlorides dissolve better than all others in polar organic solvents.