

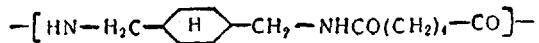
УДК 541.64+678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО
ПОЛИАМИДА НА ОСНОВЕ 1,4-ЦИКЛОГЕКСАН-бис-МЕТИЛАМИНА*Т. И. Шейн, Г. И. Кудрявцев, Г. П. Любимцева*

Известно, что введение ароматических или гидроароматических группировок в элементарное звено полиамида существенно повышает температуру плавления полиамидов, но лишь в некоторых случаях приводит к улучшению термоустойчивости полиамидов и волокон на их основе. В литературе довольно детально описаны синтез и исследование полиамидов на основе ароматических аминокислот [1], аминокислот с циклогексановыми кольцами [2], алифатических диаминов и ароматических или гидроароматических кислот [3], ароматических кислот и ароматических диаминов [4], ароматических и гидроароматических диаминов и алифатических кислот [5]. Многие из синтезированных полиамидов являются волокнообразующими. Однако свойства волокон из указанных полиамидов не подвергались систематическому исследованию.

На основании патентных данных многие из них обладают повышенной теплостойкостью, высоким модулем деформации, повышенной работоспособностью при высоких температурах и смогут найти применение для изготовления технических изделий.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию полиамидов и волокна на основе 1,4-циклогексан-бис-метиламина (ЦГМА) и адипиновой кислоты. Элементарный состав полиамида, полученного при поликонденсации соли ЦГМА и адипиновой кислоты, соответствует структурному звену:



ЦГМА может быть легко получен при гидрировании динитрила гексагидротерефталевой кислоты, полученного взаимодействием диметилового эфира гексагидротерефталевой кислоты с аммиаком, или каталитическим гидрированием *n*-ксилилендиамина, легко синтезируемого из *n*-ксиола методом окислительного аммонолиза. Литературные данные о полиамидах и смешанных полиамидах на основе ЦГМА ограничены лишь патентными данными [6, 7]. Используемый нами в работе *транс*-ЦГМА был вначале синтезирован в лаборатории ИОХ АН СССР Л. Х. Фрейдлиным и Т. А. Сладковой и затем М. И. Якушкиным и Л. И. Гальпериным во ВНИИНефтехимических процессов и любезно предоставлен нам для исследований.

Для поликонденсации применяли соль ЦГМА с адипиновой кислотой (соль ЦГМА — АК), синтезированную смешением в токе азота горячих эквимолекулярных этанольных растворов свежеперегнанного диамина

(т. кип. 100°/5 мм в азоте) и адипиновой кислоты и дополнительной перекристаллизации ее из водного этанола; т. пл. полученной соли 210—212°.

В связи с высокой температурой плавления образующегося полиамида известный метод синтеза полиамидов в расплаве не пригоден, так как при высоких температурах могут легко происходить процессы окисления и деструкции полимера. Для получения полиамида был применен метод поликонденсации в твердой фазе при температурах, на 60—70° ниже температуры плавления полиамида. Метод поликонденсации в твердой фазе детально изучен на целом ряде мономеров [8]. Как было установлено

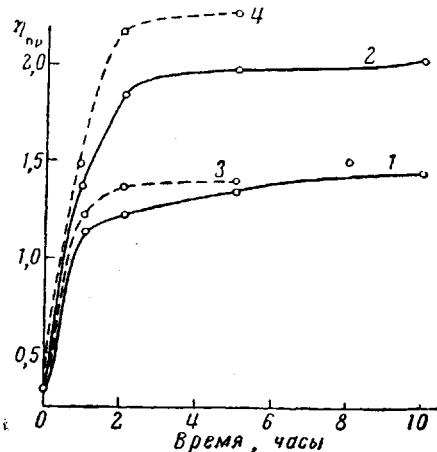


Рис. 1

Рис. 1. Влияние температуры и времени дополнительной поликонденсации на приведенную вязкость полимера.

Сплошные кривые — из чистой соли ЦГМА — АК: 1 — при 260°, 2 — при 280°; пунктирные — с добавкой 0,5% ди-β-нафтил-п-фенилендиамина: 3 — при 260°, 4 — при 280°

Рис. 2. Влияние температуры и времени поликонденсации на приведенную вязкость полимеров с пластификатором:

1 — 260°, 30% о-оксидифенила, 2 — 280°, 30% о-оксидифенила, 3 — 260°, 40% о-оксидифенила, 4 — 280°, 40% о-оксидифенила

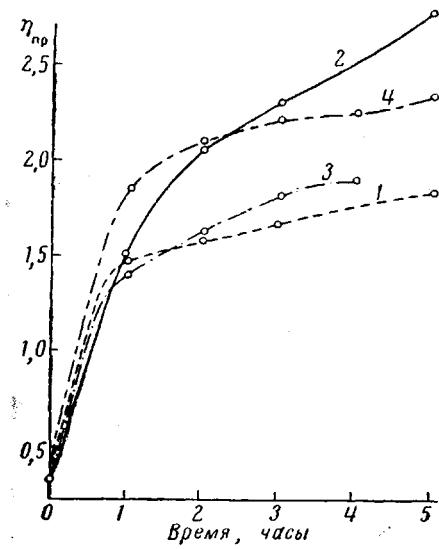


Рис. 2

специальными опытами, соль ЦГМА — АК легко сублимируется, поэтому проводить поликонденсацию в открытых ампулах не представлялось возможным. В связи с этим процесс поликонденсации осуществляли в две стадии — предварительная поликонденсация (получение форполимера) в запаянной ампуле в атмосфере азота и дополнительная поликонденсация в твердой фазе в открытых ампулах. Полученный полиамид представлял собой белый роговидный продукт с т. пл. 341—342°, растворимый в крезоле, концентрированной серной кислоте, не растворимый в соляной и муравьиной кислотах и в органических растворителях. Температура предварительной поликонденсации оказывает существенное влияние на свойства полимеров. Повышение ее за 280° приводит к получению полимеров, после дополнительной поликонденсации полностью не растворимых в концентрированной серной кислоте. Понижение температуры приводит к получению немонолитных полимеров.

С целью разработки условий получения волокнообразующего полиамида была изучена кинетика дополнительной поликонденсации полимера (форполимера) в твердой фазе при 260 и 280°. Время поликонденсации изменяли от 1 до 10 час. Изменение молекулярного веса полиамидов во времени характеризовали изменением приведенной вязкости, определен-

ной для 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле. Для улучшения прядомости полимеров при высоких температурах изучена возможность применения термостабилизирующей добавки (ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин) и пластификатора (*o*-оксидафенил). Полимеры, полученные в присутствии *o*-оксидафенила, перед определением вязкости экстрагировали кипящим бензолом в течение 3 час. Полученные данные приведены на рис. 1 и 2. Из приведенных данных видно, что повышение температуры существенно увеличивает скорость поликонденсации. При 260° получить высоко-молекулярный продукт, пригодный для формования волокна, не удается.

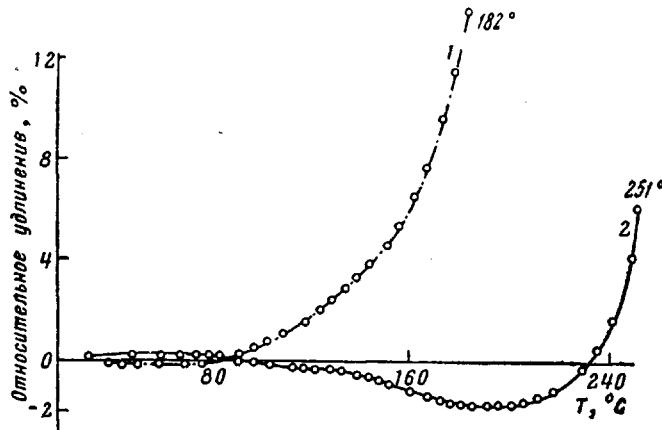


Рис. 3. Термомеханические кривые при нагрузке 13% от разрывной:

1 — капрон, 2 — волокно на основе соли ЦГМА — АК

Увеличение времени поликонденсации свыше 3 час. не приводит к существенному повышению молекулярного веса: при 280° увеличение времени приводит к закономерному росту молекулярного веса полимера. Ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин мало влияет на скорость дополнительной поликонденсации. Только при увеличении времени реакции свыше 1 часа заметно

Таблица 1

Условия получения и свойства полимеров и волокон

Полимер	Условия поликонденсации				Приведенная вязкость полимера	T _{пл. полимера} , °C	Условия формования волокна			Физико-механические показатели волокна			Примечание
	предварительная время, мин.	температура, °C	время, час.	температура, °C			температура формования, °C	температура вытяжки, °C	кратность вытяжки	N _m	разрывная длина, км	удлинение, %	
На основе соли ЦГМА — АК	10	280	2	280	1,8	341—342	—	—	—	—	—	—	Волокно не формуется
То же с добавкой ди- β -нафтил- <i>n</i> -фенилендиамина	10	280	2	280	2,34	341—342	343—344	250	1:5	198,7	41,9	19,7	—
То же с добавкой 40% пластификатора	10	280	1	280	2,1	333—335	333—335	250	1:4,5	267,7	38,3	15,1	—
То же с добавкой 30% пластификатора	10	280	1	280	1,87	337—339	337—339	—	—	—	—	—	Волокно очень жесткое
Капрон	—	—	—	—	1,58	214—215	226—228	90	1:5,7	238	46,5	19,8	—

возрастает молекулярный вес полимера, вероятно, в результате замедления деструктивных процессов. В присутствии пластификатора скорость дополнительной поликонденсации возрастает и уже при 260° можно получить высоковязкий полимер, пригодный для формования волокна.

Для формования волокна наиболее пригодными оказались полиамиды с приведенной вязкостью 1,7—2,5. Формование волокна проводили на лабораторном стенде, предназначенном для формования малых количеств полимера [9]. Данные об условиях получения полиамидов, формования волокна и его свойствах приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что при формировании волокна происходит незначительная деструкция полимера. Лучшие результаты получены при формировании волокна с термодобавкой.

Таблица 2

Свойства волокон на основе 1,4-циклогексан-бис-метиламина

Основные показатели волокна	Волокно на основе ЦГМА	Волокно капрон
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	341—342	212—214
Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	1,137	1,14
Теплостойкость при 200° (потеря прочности, %)	35—40	54,5
Разрывная длина, км	41—44	41—44
Температура нулевой прочности, $^{\circ}\text{C}$	311	199
Модуль деформации при 3%-ном удлинении, $\text{кГ}/\text{мм}^2$	715	250—280

Результаты исследования физико-химических, физико-механических и термомеханических свойств волокна приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Таким образом, волокно, полученное на основе ЦГМА и адициновой кислоты, по многим свойствам превосходит волокно капрон, а именно, по таким важным показателям, как теплостойкость, модуль деформации и температура нулевой прочности.

Выводы

1. Разработан способ получения волокнообразующих полиамидов на основе 1,4-циклогексан-бис-метиламина и адициновой кислоты.
2. На модельном стенде получены образцы волокна и исследованы его физико-химические, физико-механические и термомеханические свойства.
3. Показано, что волокно на основе 1,4-циклогексан-бис-метиламина по многим свойствам превосходит волокно капрон — обладает более высокой температурой плавления, повышенным модулем эластичности, повышенными термомеханическими свойствами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
2 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ж. общ. химии, 29, 386, 1959; М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, И. Д. Спирин, Ж. общ. химии, 30, 263, 1960.
2. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ф. М. Майдросова, И. Д. Спирин, Д. Я. Остромогольский, Высокомолек. соед., 3, 1326, 1961; Р. С. Муромова, И. Н. Афанасьева, Высокомолек. соед., 5, 1463, 1963; Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина, Высокомолек. соед., 5, 1473, 1963.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова, Высокомолек. соед., 1, 349, 1959; В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общ. химии, 27, 1600, 1957; М. С. Спасский и др., Ж. общ. химии, 28, 507, 1958; G. J. Tuleg, K. Whittaker, J. appl. chem., 9, 594, 1959.

4. О. Я. Федотова, Высокомолек. соед., 2, 899, 1960; И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Высокомолек. соед., 3, 1524, 1961.
 5. Г. С. Колесников, А. С. Малошицкий, Высокомолек. соед., 2, 1119, 1960; И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Кербер, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1688, 1960; Л. Х. Фрейдлип, Т. А. Сладкова, Г. И. Кудрявцев, Т. И. Шейн, Р. Г. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, 1713; И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Ж. общ. химии, 23, 548, 1956; С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Х. Хасанова, Высокомолек. соед., 3, 700, 1961.
 6. Пат. США 2916476, 1956; Chem. Abstrs., 55, 29914, 1961.
 7. Пат. США 2985628, 1961; Chem. Abstrs., 55, 22914, 1961; Пат. США 3012994, 1961; Chem. Abstrs., 56, 13104, 1962.
 8. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1959, № 5, 13; А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 2, 92, 1960.
 9. М. Б. Сигал, Г. И. Кудрявцев, Т. Н. Козиорова, Химич. волокна, 1959, № 5, 29.
-

SYNTHESIS AND STUDY OF A FIBER-FORMING POLYAMIDE BASED
ON 1,4-CYCLOHEXANE-*bis*-METHYLAMINE

T. I. Shein, G. I. Kudryavtsev, G. P. Lyubimtseva

Summary

Fiber-forming polyamides from 1,4-cyclohexane-*bis*-methylamine and adipic acid have been synthesized. A method for the preparation of high molecular polyamides suitable for the drawing of fibers has been developed. The effects of the plasticizer and thermostabilizer on the condensation and fiber forming processes have been determined. Under model conditions fibers in many ways superior to caprone have been prepared from the salt of 1,4-cyclohexane-*bis*-methylamine and adipic acid.