

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1966

УДК 541.64+678.01 : 53+678.675

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ С ЦИКЛОГЕКСАНОВЫМИ КОЛЬЦАМИ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ АЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП

*В. Д. Калмыкова, М. Н. Богданов, Н. П. Окромчедлидзе,  
И. В. Жмаева, В. Я. Ефремов*

Полиамиды с циклическими группами в цепях макромолекул отличаются высокой термостойкостью и могут быть пригодны для получения волокон и пленок, применяемых в жестких температурных условиях эксплуатации. Значительный интерес представляют гомополиконденсационные высокотермостойкие полиамиды с циклогексановыми кольцами [1]; некоторые из них являются волокнообразующими [2]. Однако синтез мономеров для полиамидов этого вида (аминокислот и лактамов) довольно сложен. В этом отношении гетерополиконденсационные полиамиды имеют значительное преимущество.

Одним из наиболее доступных мономеров для получения гетерополиконденсационных полиамидов с циклогексановыми кольцами является гексагидротерефталевая кислота, применявшаяся для поликонденсации с диаминами различного химического строения. С алифатическими  $\alpha,\omega$ -диаминами она образует волокнообразующие полиамиды. Однако волокна, полученные на их основе, несмотря на высокие температуры плавления, по теплостойкости мало отличаются от промышленного полиамидного волокна капрон [3]. В этой связи представлялось интересным получить полиамиды на ее основе, не содержащие ациклических метиленовых цепей, присутствие которых понижает температуры размягчения полимеров и увеличивает их деформируемость под нагрузками при повышенных температурах.

Наиболее доступные ароматические диамины — *m*- и *n*-фенилендиамины, а также бензидин мало пригодны для получения недеструктированных высокомолекулярных полиамидов равновесной поликонденсацией с циклическими дикарбоновыми кислотами вследствие трудности точной эквивалентной дозировки компонентов и окисляемости ароматических аминов. Поэтому для получения полиамидов без ациклических метиленовых групп были использованы их гидрированные аналоги: *транс*-1,4-диаминоциклогексан (*П-т*), *цикло*-1,4-диаминоциклогексан (*П-ц*), *транс*-1,3-диаминоциклогексан (*М-т*), смесь *цикло*- и *транс*-изомеров 1,3-диаминоциклогексана (*М-с*), смесь изомеров 4,4-диаминобициклогексана (*Б-с*), *транс*-N-метил-1,4-диаминоциклогексан (*N-П-т*) и *транс*-N,N'-дициклогексил-1,4-диаминоциклогексан (*N,N'-П-т*). Из названных диаминов для получения полиамидов применялись *М-т* и *М-ц* с некоторыми алифатическими дикарбоновыми кислотами [4], а также *П-т* с адипиновой [5], 3,3'-дифенилдикарбоновой и 3,3'-дифенилметандикарбоновой кислотами [6].

В настоящей работе были синтезированы и применялись следующие соли *транс*-гексагидротерефталевой кислоты (Г) \*: ГП-т, ГП-ц, ГМ-т, ГМ-с, ГБ-с, Г-Н-П-т, Г-Н,Н'-П-т. Получение полностью циклических полиамидов из них имеет свои особенности. Вследствие малой подвижности жестких макромолекул остановка роста полимерных цепей имеет место уже при низких степенях поликонденсации, и получение высокомолекулярных полимеров сопряжено со значительными трудностями. Эффективным средством для получения высокомолекулярных полиамидов в данном случае является значительная добавка к мономерам ароматических окси-соединений.

Вследствие своей невысокой летучести наиболее действенны оксидифенилы. Во избежание возгонки окиссоединения нагревание фортолимера следует проводить или при достаточно низкой температуре, или в запаянной ампуле при периодическом ее вскрытии и высушивании вещества. В случае прекращения увеличения вязкости благоприятное действие оказывают добавки дополнительных порций оксидифенила, что, по-видимому, связано с пластифицирующим эффектом — повышением подвижности макромолекул твердого полимера в результате уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

Известно, что N-замещение тоже уменьшает межмолекулярное взаимодействие полиамидов и увеличивает гибкость макромолекул. Поэтому с целью выяснения возможности повышения молекулярного веса за счет N-замещения исследовалась поликонденсация солей Г-Н-П-т и Г-Н,Н'-П-т. Выяснилось, что в случае поликонденсации Г-Н-П-т наблюдаются те же особенности, что и при поликонденсации ГП-т, и величины вязкости этого полимера были такого же порядка. Таким образом, моно-N-метилзамещение не увеличивает в достаточной мере подвижность чрезвычайно жестких макромолекул полиамида. Значительное увеличение объема и числа заместителей в случае Г-Н,Н'-П-т, однако, не только не оказывает благоприятного действия, но даже вызывает резкое понижение молекулярного веса, очевидно, вследствие стереохимических затруднений реакции N-ацилирования.

На величину молекулярного веса влияет также *цикло-транс*-изомерия аминов. В случае 1,4-диаминоциклогексана лишь его *транс*-форма образует высокомолекулярные полиамиды. Относительная вязкость 1%-ного раствора полимеров из ГП-ц в серной кислоте не превышает 1,3 и 1%-ная добавка этой соли понижает относительную вязкость полиамида из ГП-т почти в два раза. Это явление, по-видимому, связано с термической неустойчивостью полиамидов из *цикло*-изомеров при высоких температурах поликонденсации, что уже наблюдалось ранее для полиамидов из  $\alpha,\omega$ -аминокислот, содержащих *цикло*-1,4-заместители в циклогексановых кольцах [1].

Наряду с жесткостью макромолекул определенное влияние неблагоприятных форм изомеров на молекулярный вес может иметь место и в случае соли ГБ-с, относительная вязкость полимеров из которой не превышала 1,5.

Поликонденсация, проведенная в разнообразных условиях, с солями ГМ-т и ГМ-с приводила лишь к низкомолекулярным полиамидам. Трудность достижения высокого молекулярного веса, присущая жесткоцепочным полиамидам, в данном случае может усугубляться не только влиянием неблагоприятных форм геометрических изомеров, но также циклизацией за счет благоприятного расположения концевых аминогрупп и карбонильных групп амидных связей, ранее наблюдавшейся при поликонденсации некоторых солей диаминов и дикарбоновых кислот [7].

Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, неплавкие до 450—500°. Большинство из них растворимы лишь в концен-

\* Применение *транс*-кислоты связано с большей ее доступностью и легкостью получения солей по сравнению с *цикло*-изомером.

трированной серной кислоте. По теплостойкости наибольший интерес представляет полиамид из ГП-т. Этот полимер весьма устойчив к действию нагрузок при высоких температурах (рис. 1). При нагревании на воздухе в течение 1 часа при 250—280° и в азоте при 400° в течение 10 час. его внешний вид, вязкость и растворимость почти не изменяются.

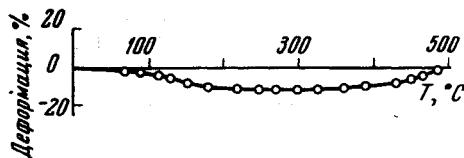


Рис. 1. Термомеханические свойства полиамидов из ГП-т. Скорость нагревания 3 град/мин, нагрузка 0,8 кг/см<sup>2</sup>

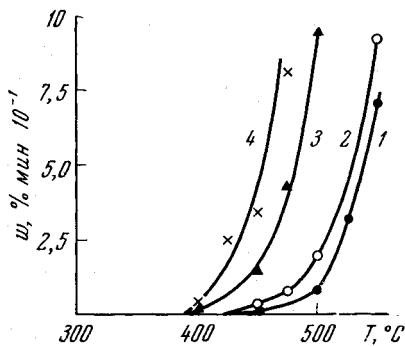


Рис. 2

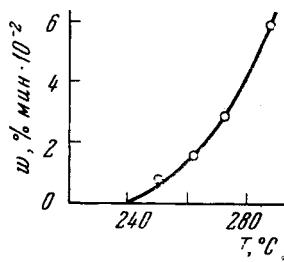


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости ( $w$ ) термораспада полиамидов в вакууме от температуры:

1 — полиамид из ГП-т с вязкостью 2,4; 2 — полиамид из ГМ-т с вязкостью 1,6;  
3 — полиамид из ГБ-с с вязкостью 1,5; 4 — полиамид из ГП-ц с вязкостью 1,3

Рис. 3. Зависимость скорости термораспада полиамида из ГП-т на воздухе от температуры

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости скоростей термического распада в вакууме и на воздухе. Меньшая термостойкость полимеров из ГП-ц и ГБ-с подтверждает объяснение влияния геометрической изомерии на достижаемые молекулярные веса. Полученные полимеры не пригодны для получения волокон и пленок и могут быть использованы лишь в качестве наполнителей. Наиболее высокомолекулярные полиамиды из ГП-т образуют 12—15%-ные растворы в серной кислоте, однако все попытки получить пленки из этого раствора были неудачными ввиду быстрой кристаллизации полимера, выделенного из раствора осадителем.

### Экспериментальная часть

Диамин П-т и не описанные в литературе N-П-т (т. кип. 65—67°/2 мм, т. пл. 36—38°), N,N'-П-т (т. кип. 194—196°/4 мм, т. пл. 74—75°) были выделены из смесей *цистранс*-изомеров, полученных гидрированием соответствующих ароматических соединений на рутениевом катализаторе, путем обработки сначала петролейным эфиром, затем бензолом и перегонки в вакууме. Б-с и М-с также получали гидрированием ароматических соединений на том же катализаторе\*. Не описанный в литературе Б-с (т. пл. 90—91°) освобождали от жидкых изомеров фильтрацией, перегоняли в интервале 140—144° 2 мм и кристаллизовали из бензола. М-т получали изомеризацией М-с в присутствии щелочи по описанной методике [8].

\* За предоставление нам этих веществ выражаем благодарность А. А. Пономареву и А. А. Чеголя.

П-т синтезировали из *цикло*-гексагидротерефталевой кислоты по реакции Шмидта. К перемешиваемой смеси 200 мл хлороформа и 80 мл концентрированной серной кислоты при температуре не выше 9—10° прибавляли 19 г азота натрия и затем при 15° в течение 20 мин. 25 г *цикло*-гексагидротерефталевой кислоты. Смесь перемешивали 1,5 часа при 15—20° и затем 6 час. при 50° до прекращения выделения азота. После охлаждения раствор смешивали с 300 мл серного эфира, высаженный сульфат диамина отфильтровывали, смешивали с равным по весу количеством твердого едкого калия, и твердую смесь подвергали сухой перегонке в вакууме. Выход амина (бесцветной вязкой жидкости с т. кип. 84—88°/10—12 мм и  $n_D^{20}$  1,4805) составляет 22% от теоретич.

Для контрольных опытов некоторое количество П-т было получено по такой же рецептуре. Особенностью синтеза в данном случае является отсутствие необходимости прибавления эфира для высаживания сульфата амина.

#### Условия получения и свойства полиамидов из *транс*-гексагидротерефталевой кислоты и циклических диаминов

Мономер	Добавка о-оксицифенила к мономеру, %	Условия 2-й стадии поликонденсации		Свойства полимера	
		температура, $^{\circ}\text{C} \pm 2$	продолжительность, часы	относительная вязкость**	растворитель (кроме серной кислоты)
ГП-т	--	260	12	1,4	
То же	50	260	12	2,0	Нет
»	50	300	5	1,9	
»	50	320	7	2,1	
»*	50	320—340	15	2,5	
ГП-ц	50	280	5	1,1	Крезол
Г-Н-П-т	--	300	6	1,7	
То же	50	300	6	2,1	
Г-Н, N <sup>1</sup> -П-т	50	300	6	1,1	
То же	50	320	6	1,1	Нет
ГМ-т	50	260	10	1,4	
ГМ-с	50	280	5	1,2	
ГБ-с	50	290—300	14	1,5	

\* По истечении 12 час. добавили дополнительно 50% (вес.) оксицифенила, и нагревание проводили в запаянной ампуле. \*\* Относительная вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл конц. серной кислоты.

Соли диаминов и *транс*-гексагидротерефталевой кислоты \* получены смешением горячих метанольных растворов инградиентов при последующем добавлении, в случае необходимости, серного эфира и охлаждении. Соли перекристаллизовывали из метанола или этанола или их смесей с водой с добавками или без добавок осадления — серного эфира. Синтезированные соли имели состав, соответствующий теоретически рассчитанному. Интервалы плавления: ГП-т 258—260°; ГП-ц 233—235°; ГМ-т 241—243°; Г-Н-П-т 330—332°; Г-Н, N<sup>1</sup>-П-т 289—290°; ГБ-с 304—306° (таблица).

Форполиконденсацию солей проводили в запаянных ампулах, наполненных азотом, при 280° в течение 4 час.

Термический распад в вакууме ( $P_{\text{остаточное}} \sim 0,01 \text{ мм}$ ) и в атмосфере воздуха изучали на термогравиметрической установке. Кинетической характеристикой процесса деструкции являлась убыль веса исследуемого полимера. Скорость распада при различных температурах вычисляли графически, дифференцированием соответствующих кинетических кривых падения веса.

#### Выводы

1. Из *транс*-гексагидротерефталевой кислоты и некоторых гидрированных ароматических диаминов получен ряд полиамидов, не содержащих ациклических метиленовых групп.
2. Изучены некоторые свойства полученных полиамидов в зависимости от химического строения диаминов.

\* Выражаем благодарность С. З. Левину за предоставление нам этого вещества.

3. Выявлено положительное влияние добавок ароматических оксисоединений на увеличение молекулярного веса жесткоцелевых полiamидов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
20 VII 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hall, Fibres Engng. Chem., 18, 402, 1957; Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина, Высокомолек. соед., 5, 1473, 1963; Р. С. Муромова, И. Н. Афанасьева, Высокомолек. соед., 5, 1561, 1963; М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ф. М. Мандросова, И. А. Спириня, Д. Е. Остромогольский, Высокомолек. соед., 3, 1326, 1961.
2. Швейц. пат. 276924, 1951; Chem. Abstrs., 46, 7370, 1952.
3. М. Н. Богданов, В. Д. Калмыкова, Н. П. Окромчедлидзе, И. В. Жмаева, С. А. Силинг, И. А. Спириня, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 59.
4. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Романова, Высокомолек. соед., 1, 518, 1959.
5. Sohei Hosino, J. Chem. Soc. Japan, 62, 190, 1941.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общей химии, 27, 1600, 1957.
7. В. В. Коршак, С. Р. Рафииков, Ж. общей химии, 14, 974, 1944.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1955, 551.

---

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME POLYAMIDES WITH CYCLOHEXANE RINGS NOT INVOLVING ACYCLIC METHYLENE GROUPS

*V. D. Kalmykova, M. N. Bogdanov, N. P. Okromchedlidze,  
I. V. Zhmaeva, V. Yu. Efremov*

#### Summary

It were obtained several polyamides from trans-hexahydrophthalic acid and some hydrogenated aromatic diamines not having acyclic methylene groups. Some properties of the products in dependence on diamine chemical structure were studied. It was noted positive effect of addition of aromatic oxocompounds on the increase of the polymers molecular weight.