

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 10

УДК 678=13:678.675

### СОПОЛИАМИДЫ *цис*- $\gamma$ -(3-АМИНОЦИКЛОГЕКСИЛ)- МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С $\zeta$ -АМИНОЭНАНТОВОЙ И *транс*- $\beta$ -(4-АМИНОЦИКЛОГЕКСИЛ)- ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТАМИ \*

Г. А. Токарева, Р. С. Муромова, Т. В. Демидова,  
Б. Г. Людковская

Ранее нами были описаны полиамиды  $\omega$ -аминоциклогексилалканкарбоновых кислот — *цис*- и *транс*-изомеров  $\beta$ -(3- и 4-аминоциклогексил)пропионовых [1, 2] (3- и 4-АЦП), 4-аминоциклогексилуксусной [3] (АЦУ) и  $\gamma$ -(3-аминоциклогексил) масляной [4] (3-АЦМ), а также двойные сополиамиды *транс*-изомеров АЦУ и 4-АЦП с  $\epsilon$ -капролактамом (КЛ),  $\zeta$ -аминоэнантовой \*\* (АЭ) и  $\vartheta$ -аминопеларгоновой кислотами и гексаметилендиаминовой солью адипиновой кислоты [5] (АГ).

Это сообщение посвящено исследованию свойств двойных сополиамидов *цис*-3-АЦМ с АЭ и *транс*-4-АЦП.

#### Экспериментальная часть

Синтез мономеров и гомополиамидов на их основе описан ранее [2, 4]. Сополиамиды *цис*-3-АЦМ с АЭ получали нагреванием смеси мономеров в стеклянных ампулах в токе азота в течение 2 час. при постепенном повышении температуры от 240 до 260°, затем 0,5—2 часа при 270°; время нагревания при 270° определяется составом сополимера — чем больше содержание *цис*-3-АЦМ, тем больше должно быть время поликонденсации для достижения одного и того же значения удельной вязкости раствора сополиамида. Сополиамиды *цис*-3-АЦМ с *транс*-4-АЦП получали, как описано в сообщении [5], в две стадии: сначала получали фортимер нагреванием в присутствии воды (10—50 вес.%) в запаянных ампулах 2 часа при 240°, а затем нагревали в токе азота 1—5 час. при 270°; время нагревания при 270° увеличивали по мере увеличения содержания *транс*-4-АЦП. Сополиамиды характеризовали по растворимости, удельной вязкости (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле или концентрированной серной кислоте), термомеханическим свойствам и дисперсности кристаллов. Термомеханическое исследование проводили на приборе с постоянной действующей нагрузкой [6] (100 г) при диаметре пуансона 4 мм и скорости повышения температуры 2°/мин. Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50И с использованием самопишущего устройства через ЭИП-09. Расчет дисперсности проводили на основании измерения полуширины линий по уравнению Селякова с учетом поправки на кристалличность для эталонного образца (природный кристаллический кварц) [7].

Свойства полученных сополиамидов приведены в таблице. Гомополиамид *цис*-3-АЦМ — кристаллический растворимый в крезоле полимер с т. пл. 300—305° [4]; гомополиамид *транс*-4-АЦП — кристаллический неплавкий полимер с температурой деструкции выше 490°, растворимый только в концентрированной серной кислоте [2]. Сополиамиды *цис*-4-АЦМ с АЭ представляют собой плавкие, растворимые в крезоле полимеры. Из изученных нами сополиамидов *цис*-3-АЦМ с *транс*-4-АЦП плавкими оказались лишь сополиамиды, содержащие менее 76,4 мол. % *транс*-4-АЦП, а растворимыми в крезоле — при содержании *транс*-4-АЦП менее 51,5 мол. %.

\* 2-е сообщение из серии «Сополиамиды  $\omega$ -аминоциклогексилалканкарбоновых кислот».

\*\* В предыдущем сообщении [5] было ошибочно напечатано  $\xi$ -аминоэнантовая кислота вместо  $\zeta$ -аминоэнантовая кислота.

Результаты термомеханического исследования приведены на рис. 1. При рассмотрении термомеханических кривых сополиамидов *цис*-3-АЦМ и АЭ (рис. 1, а) можно видеть, что добавление *цис*-3-АЦМ к АЭ до 30 мол. % понижает температуру плавления полизэнтамида на 37°, однако форма термомеханических кривых при этом не меняется, и в области плавления также, как и для полизэнтамида (кривая 1), на-

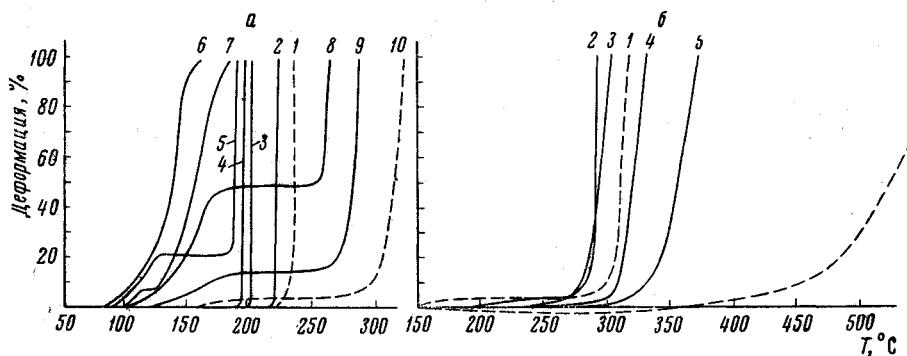


Рис. 1. Термомеханические кривые сополиамидов *цис*-3-АЦМ:

а — с АЭ; содержание *цис*-3-АЦМ (мол. %): 1 — 0,0; 2 — 7,9; 3 — 20,5; 4 — 30,0; 5 — 34,2; 6 — 43,8; 7 — 53,9; 8 — 71,0; 9 — 82,5; 10 — 100,0; б — с *транс*-4-АЦП; содержание *цис*-3-АЦМ (мол. %): 1 — 100,0; 2 — 94,6; 3 — 88,1; 4 — 73,6; 5 — 48,5; 6 — 0

блюдается резкий переход из твердого состояния в жидкое (кривые 2, 3, 4). При увеличении содержания *цис*-3-АЦМ до 34,2 мол. % на термомеханической кривой появляется площадка эластической деформации (кривая 5), которая при увеличении со-

#### Сополиамиды *цис*-3-АЦМ с АЭ и *транс*-4-АЦП

Исходная смесь мономеров	Количество <i>цис</i> -3-АЦМ		$\eta^*$	Т. пл., °С	Дисперсность, Å	Растворимость в крезоле **
	вес. %	мол. %				
<i>цис</i> -3-АЦМ + АЭ	0	0	0,60	227	27	+
	10,0	7,9	0,80	220	29	+
	25,0	20,5	0,70	200	300	+
	35,0	30,0	1,0	190	30	+
	40,0	34,2	0,82	180	32	+
	50,0	43,8	0,77	110	—	+
	60,0	53,9	0,83	125	—	+
	75,0	71,0	0,72	250	38	+
	85,0	82,5	0,66	275	38	+
	100	100	0,60	300	36	+
<i>цис</i> -3-АЦМ + <i>транс</i> -4-АЦП	0	0	0,60	Неплавкий	140	—
	10,0	9,6	0,58	То же	138	—
	25,0	23,6	0,47		125	—
	50,0	48,5	0,50	340	80	—
	75,0	73,5	0,45	308	—	+
	90,0	88,1	0,63	270	58	+
	95,0	94,6	0,71	284	45	+
	100	100	0,60	300	27	+

\* Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в *m*-крезоле или концентрированной серной кислоте.

\*\* + — растворим, — — не растворим.

держания *цис*-3-АЦМ до 43,8 мол. % полностью исчезает (кривая 6) и вновь появляется при содержании *цис*-3-АЦМ 53,9 мол. % (кривая 7). При дальнейшем увеличении содержания *цис*-3-АЦМ высота площадки эластичности увеличивается (кривая 8; 71 мол. % *цис*-3-АЦМ), а затем снова уменьшается (кривая 9; 82,5 мол. % *цис*-3-АЦМ) и термомеханические кривые по форме приближаются к термомеханической кривой *цис*-3-АЦМ (кривая 10). На рис. 2 (см. вклейку к стр. 2081) показаны рентгенограммы гомополиамида *цис*-3-АЦМ (а) и сополиамидов *цис*-3-АЦМ с АЭ. Характерно значительное понижение кристалличности при увеличении содержания *цис*-3-АЦМ от 20,5 мол. % (б) до 43,8 мол. % (в). Термомеханические кривые сополиамидов *цис*-3-

К статье Г. А. Токаревой и др., к стр. 2174

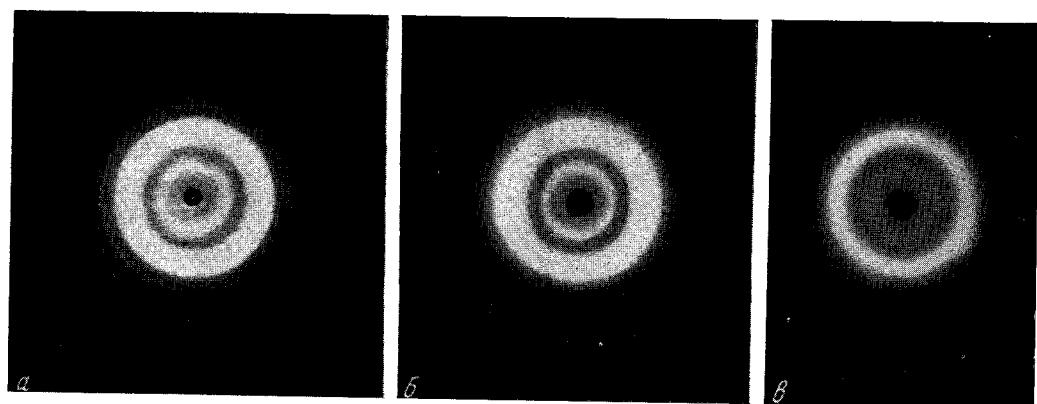


Рис. 2. Рентгенограммы гомополиамида *цис*-3-АЦМ (а) и сополиамидов *цис*-3-АЦМ с АЭ, содержащих 20,5 мол. % *цис*-3-АЦМ (б) и 43,8 мол. % *цис*-3-АЦМ (в)

АЦМ с *транс*-4-АЦП представлены на рис. 1, б. Рассматривая термомеханические свойства этих сополиамидов, можно видеть, что уже при добавлении 5–10 мол. % *транс*-4-АЦП к *цис*-3-АЦМ имеющаяся на термомеханической кривой гомополиамида *цис*-3-АЦМ площадка небольшой деформации исчезает, однако температура плавления сополиамидов становится ниже температуры плавления гомополиамида *цис*-3-АЦМ на 16–30° (кривые 2, 3). При дальнейшем увеличении содержания *транс*-4-АЦП температура плавления сополиамидов повышается, и сополиамид, содержащий 51,5 мол. % *транс*-4-АЦП, плавится уже при 340°, т. е. на 40° выше, чем гомополиамид *цис*-3-АЦМ (кривые 4, 5). Сополиамиды, содержащие 75 и более мол. % *транс*-4-АЦП, становятся неплавкими и не растворяются в крезоле. Интересно отметить, что сополиамиды *транс*-4-АЦП с АЭ, изученные нами ранее [5], оказались плавкими полимерами вплоть до содержания 88,5 мол. % *транс*-4-АЦП и имели температуру плавления ниже 440°. Изменение дисперсности кристаллов сополиамидов *цис*-3-АЦМ + АЭ и *цис*-3-АЦМ + + *транс*-4-АЦП в зависимости от состава приведено на рис. 3. Как видно из рис. 3, средний размер кристаллов сополиамидов *цис*-3-АЦМ с *транс*-4-АЦП монотонно увеличивается по мере накопления в сополиамиде структурных звеньев *транс*-4-АЦП от 28 Å — для гомополиамида *цис*-3-АЦМ до 140 Å — для гомополиамида *транс*-4-АЦП (кривая 2). Средний размер кристаллов гомополиамидов *цис*-3-АЦМ и АЭ почти одинаков и невелик (28 и 36 Å, соответственно); дисперсность кристаллов сополиамидов для этой пары аминокислот с изменением состава почти не меняется (кривая 1).

### Обсуждение результатов

Ранее нами были рассмотрены свойства сополиамидов *транс*-изомеров 4-аминоциклогексилкарбоновых кислот (*транс*-АЦУ и *транс*-4-АЦП) с алифатическими  $\omega$ -аминокислотами, КЛ и солью АГ [5]. При этом было

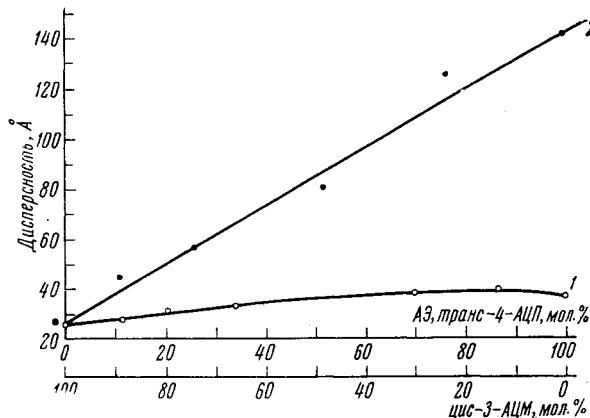


Рис. 3. Зависимость дисперсности кристаллов от состава сополиамидов *цис*-3-АЦМ с АЭ (1) и *цис*-3-АЦМ с *транс*-4-АЦП (2)

установлено, что *транс*-изомеры  $\omega$ -аминокислот, содержащих циклогексановые кольца в положении 1,4, хорошо совмещаются с алифатическими  $\omega$ -аминокислотами в том случае, если структурные остатки аминокислот, составляющие сополиамиды, близки по линейным размерам. Так, для сополиамидов *транс*-АЦУ с КЛ и *транс*-4-АЦП с АЭ кривые зависимости температура плавления — состав не имели минимума, и температура плавления этих сополиамидов монотонно повышалась по мере увеличения содержания высокоплавкого компонента — *транс*-АЦУ или *транс*-4-АЦП. Представляло интерес изучение свойств сополиамидов  $\omega$ -аминокислот, содержащих циклогексановое кольцо в положении 1,3, с алифатическими  $\omega$ -аминокислотами, а также с  $\omega$ -аминокислотами, содержащими циклогексановое кольцо в положении 1,4.

В молекуле *цис*-3-АЦМ амино- и алкиленкарбоксильные группы, так же как и в молекуле *транс*-4-АЦП, обе направлены экваториально. Структурные остатки *цис*-3-АЦМ, *транс*-4-АЦП и АЭ должны быть весьма близки по линейным размерам, так как в молекулах всех этих аминокислот между амино- и карбоксильными группами имеется цепочка из 6 метилен-

новых групп. Поэтому можно было ожидать хорошего совмещения структурных звеньев при сополиконденсации *цис*-3-АЦМ с АЭ и *транс*-4-АЦП и получения так называемых изоморфнозамещенных сополиамидов [8]. Однако, как показали наши исследования, зависимость температура плавления — состав для сополиамидов *цис*-3-АЦМ с АЭ и с *транс*-4-АЦП проходит через минимум. Особенно большая депрессия температуры плавления (до 190°) наблюдается для сополиамидов *цис*-3-АЦМ с АЭ (при содержании ≈ 44 мол. % *цис*-3-АЦМ). При сополиконденсации этих двух компонентов, каждый из которых дает кристаллические гомополиамиды, начиная с определенного содержания *цис*-3-АЦМ (около 35 мол. %), происходит, по-видимому, даже изменение фазового состояния сополиамидов от кристаллических к аморфным полимерам. Подобную картину изменения фазового состояния наблюдали Слонимский, Фрунзе, Коршак и Роговина [9] при сополиконденсации гексаметилендиаминовых солей адипиновой и изофталевой кислот.

Таким образом, пример получения сополиамидов *цис*-3-АЦМ показывает, что при сополиконденсации  $\omega$ -аминоциклогексилалканкарбоновых кислот, содержащих циклогексановое кольцо в положении 1,3 (в противоположность аминокислотам, содержащим циклогексановое кольцо в положении 1,4), с алифатическими  $\omega$ -аминоциклоксилами, а также с *транс*-4-аминоциклогексилалканкарбоновыми кислотами, не происходит изоморфного замещения, даже если линейные размеры структурных остатков исходных мономеров одинаковы или весьма близки между собой. Присутствие циклогексанового кольца в положении 1,3 вызывает, видимо, такие пространственные затруднения, которые препятствуют взаимозаменяющей упаковке структурных звеньев мономеров в общей кристаллической решетке сополимера.

### Выводы

1. Получены и исследованы двойные сополиамиды *цис*- $\gamma$ -(3-аминоциклогексил) масляной кислоты с  $\zeta$ -аминоэнантовой и *транс*- $\beta$ -(4-аминоциклогексил) пропионовой кислотами.

2. Показано, что зависимость температуры плавления от состава этих сополиамидов проходит через минимум.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности  
и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию  
19 X 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, Т. В. Демидова, И. В. Первухина, Г. А. Токарева, Высокомолек. соед., 7, 1283, 1965.
2. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина, Высокомолек. соед., 5, 1473, 1963.
3. Р. С. Муромова, И. Н. Афанасьева, Высокомолек. соед., 5, 1461, 1963.
4. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, Т. В. Демидова, И. В. Шхийнц, Г. А. Токарева, Высокомолек. соед., 7, 1354, 1965.
5. Р. С. Муромова, Г. А. Токарева, Т. В. Демидова, Б. Г. Людковская, Высокомолек. соед., А9, 1045, 1967.
6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
7. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу, Изд-во Физ. мат. литературы, 1961.
8. C. Edg a r, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952; A. Yu, R. Evans, J. Polymer Sci., 42, 239, 1960.
9. Г. Л. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Н. З. Роговина, Высокомолек. соед., 1, 526, 1959.

### COPOLYAMIDES OF *cis*- $\gamma$ -(3-AMINOCYCLOHEXYL) BUTYRIC WITH $\zeta$ -AMINOENANTHIC AND *trans*- $\beta$ -(4-AMINOCYCLOHEXYL) PROPIONIC ACIDS

**G. A. Tokareva, R. S. Miromova, T. V. Demidova, B. G. Ludkovskaya**  
Summary

Binary copolyamides of *cis*- $\gamma$ -(3-aminocyclohexyl) butyric with  $\zeta$ -aminoenanthic and *trans*- $\beta$ -(4-aminocyclohexyl) propionic acids has been studied. The dependence of melting temperature on composition and dispersion of these copolyamides has been revealed.