

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ
НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ С ЦИКЛОГЕКСАННЫМИ
КОЛЬЦАМИ

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

Полиамиды с циклогексановыми кольцами в цепях макромолекул представляют практический интерес для получения термостойких волокон и пленок. Одним из наиболее доступных мономеров для синтеза таких полимеров являются диаминоциклогексаны, получаемые гидрированием соответствующих ароматических диаминов или нитроаминов.

Для синтеза полиамидов с циклогексановыми кольцами нами ранее были применены 4,4'-диаминобициклогексан, 1,3- и 1,4-диаминоциклогексан в сочетании с гексагидротерефталевой кислотой [1]. Полиамиды из этих мономеров имели высокую термостойкость, однако их формование вследствие чрезмерной жесткости макромолекул не представлялось возможным. Кроме того, получение высокомолекулярных полиамидов было сопряжено со значительными трудностями. В связи с этим представлялось необходимым использовать для поликонденсации также мономеры с ациклическими метиленовыми цепями. Ранее для синтеза полиамидов с циклогексановыми кольцами на основе диаминодициклогексанов применяли *цикло* и *транс*-1,3-диаминоциклогексан и некоторые алифатические дикарбоновые кислоты [2], а также *транс*-1,4-диаминоциклогексан с 3,3'-дифенилметандикарбоновой, 3,3'-дифенилдикарбоновой [3] и адициновой кислотами без добавок [4] и с добавками ϵ -капролактама и гексаметилендиаминовой соли адициновой кислоты [5].

В этой работе для получения полиамидов использованы соли *транс*-1,4-диаминоциклогексана с *транс*-гексагидротерефталевой (ГП-*т*), адициновой (АП-*т*), азелаиновой (АЗП-*т*), себациновой (СП-*т*) и декандикарбоновой кислотами (ДП-*т*); соль *цикло*-1,4-диаминоциклогексана с себациновой кислотой (СП-*ц*), соли 4,4'-диаминобициклогексана (смесь изомеров) с азелаиновой (АЗБ) и себациновой кислотами (СБ). Поликонденсацию солей во избежание возгонки диаминов проводили сначала в запаянных ампулах, наполненных азотом, а затем в токе азота. Поликонденсация мономеров, за исключением СП-*ц*, протекает в твердой фазе и образующиеся продукты представляют собой рассыпающиеся или слипшиеся порошки.

Как и в случае полиамидов, не содержащих ациклических метиленовых групп [1], добавки к мономерам ароматических окиссоединений (оксидифенил, диоксидифенил, диоксидифенилметан) благоприятствуют возрастанию молекулярного веса. Если содержание ациклических метиленовых групп в исходных мономерах достаточно велико для придания макромолекулам гибкости, необходимость в этих добавках отпадает.

Поликонденсация синтезированных мономеров в твердой фазе может приводить к полимеру, частицы которого имеют различную вязкость, если

нагреваемый форполимер не перемешивается и его слой недостаточно тонок. Такая неравномерность не только затрудняет оценку свойств полiamидов, но также не позволяет получать воспроизводимые результаты опытов формования. Для устранения микронеоднородности оказалось достаточно провести нагревание полiamидов в запаянных ампулах, наполненных азотом, в условиях протекания твердофазной реакции амидирования и гидролиза за счет воды в паровой фазе замкнутого пространства (270—300°, 3—6 час.).

Полученные полiamиды, за исключением аморфного полимера из СП-*γ*, не плавятся до 400—500°. Они растворимы лишь в концентрированной серной кислоте, в которой могут образовывать вязкие растворы, пригодные для формования волокон и пленок при использовании в качестве осадительной ванны водных растворов серной кислоты. Прочность волокон возрастает при увеличении содержания ациклических метиленовых групп. Вве-

Таблица 1

Характеристика солей диаминоциклогексанов с дикарбоновыми кислотами

Соль	Т. пл., °C *	Состав, %					
		найдено			вычислено		
		C	H	N	C	H	N
ГП- <i>τ</i>	258—260	58,11 58,30	9,14 9,19	9,84 9,93	58,71	9,15	9,79
АП- <i>τ</i>	260—262	55,50 53,27	9,51 9,85	10,80 10,68	55,30	9,29	10,70
АзП- <i>τ</i>	248—250	59,25 59,12	9,98 9,92	9,35 9,59	59,50	9,90	9,26
СП- <i>τ</i>	260—261	60,42 60,53	10,08 10,16	8,93 8,98	60,69	10,18	8,85
СП- <i>γ</i>	219—220	60,73 61,04	10,47 10,62	8,96 8,89	60,69	10,18	8,85
ДП- <i>τ</i>	239—240	63,21 62,93	10,51 10,55	8,29 8,21	62,76	10,53	8,13
АзБ	259—261	65,04 64,93	10,38 10,25	7,55 7,53	65,58	10,48	7,23
СБ	250—252	— —	— —	6,88 6,82	— —	— —	7,02

* Температуры плавления солей определяли при скорости нагревания 1° в минуту в запаянном азотом и запаянном капилляре; капилляр с веществом помещали в воздушную баню с температурой ниже т. пл. соли на несколько градусов.

дение этих групп в полимер из ГП-*τ* за счет сополиконденсации с ω -амино-капроновой, ω -аминоэнантовой кислотами и СП-*τ* позволяет получать полiamиды с большим молекулярным весом, обладающие волокнообразующими свойствами.

Гомополиамиды из АзП-*τ*, СП-*τ* и ДП-*τ* образуют прочные пленки и волокна (25—30 километров разрывной длины), сохраняющие при 205—240° примерно 50% прочности. Полиамиды на основе *чис*-1,4-диаминоциклогексана сравнительно низкомолекулярны, аморфны, волокон не образуют, а примеси этого мономера к *транс*-изомеру ухудшают свойства полимеров.

Термостойкость полiamидов, оцениваемая по скорости разложения при нагревании в вакууме, тоже зависит от числа ациклических метиленовых групп. В ряду полiamидов ГП-*τ*, АП-*τ*, СП-*τ*, ДП-*τ*, АзП-*τ* температуры, при которых скорость разложения составляет 0,1% в мин. равны соответственно: 500, 460, 450, 420, и 410°. Для сополимеров ГП-*τ* и СП-*τ*, содержащих 5, 20 и 50 вес. % СП-*τ* температуры, при которых скорость разложения достигает 0,1% в мин., соответственно составляют 485, 475 и 460°. Таким образом, большие добавки СП-*τ* не уменьшают значительно термостойкость полiamида из ГП-*τ*, однако позволяют использовать его для получения волокна.

Полиамиды из *cis*-1,4-диаминоциклогексана менее термостойки и скорость разложения полимера из СП-*ц* при 425° достигает 1,5% в мин.

4,4'-Диаминобициклогексан представляет меньший интерес, чем *транс*-1,4-диаминоциклогексан, так как полиамиды на его основе обладают меньшей термостойкостью и получение их с достаточно высоким молекулярным весом сопряжено с большими трудностями из-за присутствия в смеси неблагоприятных форм изомеров.

Экспериментальная часть

Получение и характеристики исходных аминов описаны ранее [1].

Соли диаминов и дикарбоновых кислот получали смешением горячих метанольных растворов исходных веществ с последующим добавлением (в случае необходимости) серного эфира и охлаждением. Соли перекристаллизовывали из метанола, этанола или их смесей с водой с добавками или без добавок серного эфира (осадитель). Свойства полученных солей сведены в табл. 1. Форполиконденсацию солей проводили в запаянных ампулах, наполненных азотом, при 280° в течение 4 час. Условия опытов поликонденсации и свойства полимеров представлены в табл. 2.

Таблица 2
Условия получения и свойства полиамидов из диаминоциклогексанов и дикарбоновых кислот

Наименование мономера	Добавка о-оксидифенина к мономеру, %	Условия 2-й стадии поликонденсации		Свойства полимера		
		температура, °C	полнота, часы	относительная вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл конц. H ₂ SO ₄	т. пл., °C*	способность к волокно- и пленкообразованию
ГП- <i>т</i>	50	300—330	17	2,3	> 500	Отсутствует
ГП- <i>т</i> + СП- <i>ц</i> **	50	280—310	17	3,6	> 500	Образует волокна
ГП- <i>т</i> + ω -аминоэтантовая кислота **	50	280—300	12	3,2	> 500	Образует слабые хрупкие волокна
АП- <i>т</i>	30	280—320	28	2,7	485—490	Отсутствует
АзП- <i>т</i>	0	280—285	2,5	4,1	415—420	Образует прочные пленки
СП- <i>т</i>	0	280—290	2	4,0	420—430	Образует прочные волокна и пленки
СП- <i>ц</i>	30	280—290	4	1,5	250—255	Отсутствует
ДП- <i>т</i>	—	280—285	0,3	4,9	390—400	Образует прочные волокна и пленки
АзБ	—	290—300	4	2,4	420—425	Образует хрупкие пленки
СБ	50	280—300	18	2,5	420—430	То же

* Температуру плавления полимеров определяли при помощи поляризационного микроскопа при нагревании заполненных азотом и запаянных капилляров с веществом.

** Соотношение 1 : 1.

Термораспад изучали на термогравиметрической установке при 0,01 мм рт. ст. Кинетической характеристикой процесса деструкции явилась убыль веса исследуемого полимера в изотермических условиях. Скорость распада при различных температурах вычисляли графическим дифференцированием соответствующих кинетических кривых. Все полимеры имели относительную вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл конц. H₂SO₄ 3,0 ± 0,2.

Выводы

1. Из солей 4,4'-диаминобициклогексана и 1,4-диаминоциклогексанов с различными алифатическими дикарбоновыми кислотами получен ряд термостойких полиамидов и изучены некоторые их свойства.

2. Некоторые из синтезированных полиамидов пригодны для получения высокоплавких волокон и пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, М. Н. Богданов, Н. П. Окромчедлидзе, И. В. Жмаева, В. Я. Ефремов, Высокомолек. соед., 8, 1586, 1966.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Высокомолек. соед., 1, 518, 1959.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общ. химии, 27, 1600, 1957.
4. С. Носхино, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 62, 190, 1941.
5. Англ. пат. 714519; Chem. Abstrs, 49, 4330, 1955.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF SOME POLYAMIDES BASED ON DIAMINES WITH CYCLOHEXANE RINGS

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

Summary

Some heat resistant polyamides with cyclohexane rings have been prepared from salts of 4,4'-diaminobicyclohexane and 1,4-diaminocyclohexanes with different aliphatic dicarboxylic acids. Some of the polyamides can be used for manufacturing of high melting fibers and films.