

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 5

УДК 678.675 : 678-13

СОПОЛИАМИДЫ *транс*-ИЗОМЕРОВ 4-АМИНОЦИКЛОГЕКСИЛУКСУСНОЙ И β -(4-АМИНОЦИКЛОГЕКСИЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ω -АМИНОКИСЛОТАМИ

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

В литературе имеется много работ, посвященных изучению свойств сополиамидов в зависимости от их состава и строения исходных мономеров. Довольно подробно изучены сополиамиды на основе жирных, ароматических и жирно-ароматических дикарбоновых кислот и диаминов. Литературные данные о сополиамидах, содержащих циклогексановые колыца, немногочисленны. Описаны сополиамиды *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-дiamиноциклогексана с алифатическими дикарбоновыми кислотами и гексаметилендиамином [1], *цис*- и *транс*-1,4-циклогексан-бис-(метиламинов) с алифатическими дикарбоновыми кислотами, *транс*-1,4-циклогексан-бис-(метиламина) с *n*-килилендиамином и гексаметилендиамином [2], 3- и 4-аминометилциклогексанкарбоновых кислот с ε -капролактамом [3].

Нами были получены двойные сополиамиды *транс*-изомеров 4-аминоциклогексилуксусной (АЦУ) и β -(4-аминоциклогексиля)пропионовой (АЦП) кислот с ε -капролактамом (КЛ) и ξ -аминоэнантовой кислотой (АЭ) и сополиамиды АЦП с ϑ -аминопеларгоновой кислотой (АП) и солью гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (АГ).

Экспериментальная часть

Синтез *транс*-АЦУ и *транс*-АЦП и гомополиамидов на их основе описан нами ранее [4]. Сополиамиды получали путем нагревания смеси исходных мономеров и воды сначала в запаянных ампулах для получения однородного форполимера, после чего продолжали нагревание в открытых ампулах. Для получения однородных сополиамидов необходимо, чтобы во время нагревания в запаянной ампуле оба мономера полностью растворились в воде до образования прозрачного гомогенного раствора. В качестве растворителя при сополиконденсации можно также использовать и такие вещества, как крезолы, фенолы. При получении сополиамидов АЦП и АЦУ с КЛ нагревание в запаянной ампуле проводили при 260° (8 час.), в открытой ампуле — при 250°. При получении сополиамидов АЦУ с АЭ и АЦП с АП и АГ в запаянной ампуле смесь нагревали 2 часа при 260°, АЦП с АЭ — 2 часа при 240°, в открытой ампуле — при 270°. Время нагревания в открытой ампуле определяется составом получаемых сополиамидов — с наименьшей скоростью образуются сополиамиды, содержащие большие количества АЦУ.

Температуру плавления сополиамидов определяли по термомеханическим кривым, снятым на приборе с постоянно действующей нагрузкой (100 г) [5] при диаметре пуансона 4 мм. Дисперсности рассчитывали на основании измерения полуширины линий по уравнению Селякова с учетом поправки на кристалличность для эталонного образца (природный кристаллический кварц) [6]. Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50 «и» с использованием самопишущего устройства ЭПП-09.

Таблица 1

Сополиамиды транс-АЦУ с КЛ и АЭ
 (η — удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в *m*-крезоле
 или концентрированной серной кислоте)

| Исходная смесь | Количество транс-АЦУ | | η * | Температура плавления сополиамида, °C | Дисперсность | Растворимость в крезоле | Внешний вид полимера |
|----------------|----------------------|--------|------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------|
| | вес. % | мол. % | | | | | |
| АЦУ+КЛ | 0 | 0 | 0,60 | 217 | 65 | + | Матовый роговидный |
| | 5,0 | 3,6 | 0,72 | 220 | — | + | То же |
| | 10,0 | 7,5 | 0,68 | 230 | 78 | + | » » |
| | 20,0 | 15,3 | 0,62 | 250 | — | + | » » |
| | 30,0 | 23,3 | 0,67 | 288 | 90 | + | Белый роговидный |
| | 40,0 | 32,0 | 0,49 | — | 94 | + | Белый твердый блок |
| | 50,0 | 41,3 | 0,48 | — | — | + | То же |
| | 60,0 | 52,2 | 0,60 | — | 75; 82; 82 | + | Спекшийся порошок |
| | 80,0 | 74,0 | 0,26 | 445 | 100 | — | То же |
| | 100,0 | — | 0,60 | Неплавкий | 100 | — | » » |
| АЦУ+АЭ | 0 | 0 | 0 | 227 | 35 | + | Матовый роговидный |
| | 5,0 | 4,6 | 0,72 | 227 | 35 | + | То же |
| | 7,0 | 6,5 | 0,70 | 217 | 35 | + | » » |
| | 13,0 | 12,0 | 0,67 | 208 | 36 | + | » » |
| | 17,0 | 15,9 | 0,55 | 217 | 35 | + | » » |
| | 21,5 | 20,0 | 0,70 | 226 | 32 | + | » » |
| | 30,0 | 28,0 | 0,53 | 250 | — | + | » » |
| | 40,0 | 38,0 | 0,60 | 272 | 62 | + | Матовый белый твердый блок |
| | 50,0 | 48,0 | 0,60 | 308 | 62 | + | Белый твердый блок |
| | 60,0 | 58,0 | 0,93 | 385 | 62 | + | То же |
| 70,0 | 68,3 | 0,39 | 408 | 88 | — | Спекшийся порошок | |
| | 90,0 | 89,3 | 0,30 | 442 | 98 | — | То же |

Таблица 2

Сополиамиды транс-АЦП с КЛ и АЭ

| Исходная смесь | Количество транс-АЦП | | η | Температура плавления сополиамида, °C | Дисперсность | Растворимость в крезоле | Внешний вид полимера |
|----------------|----------------------|--------|------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------|
| | вес. % | мол. % | | | | | |
| АЦП+КЛ | 0 | 0 | 0,60 | 217 | 65 | + | Матовый роговидный |
| | 5,0 | 3,3 | 0,67 | 215 | 45 | + | То же |
| | 10,0 | 6,8 | 0,81 | 210 | 43 | + | » » |
| | 20,0 | 14,7 | 0,64 | 207 | 39 | + | » » |
| | 25,0 | 18,0 | 0,36 | 218 | 52 | + | » » |
| | 30,0 | 22,0 | 0,40 | 228 | 55 | + | » » |
| | 40,0 | 30,6 | 0,33 | 350 | 82, 35 | + | Матово-белый твердый блок |
| | 50,0 | 40,0 | 0,53 | 382 | 69 | + | То же |
| | 60,0 | 49,8 | 0,64 | 400 | 75 | + | Белый твердый блок |
| | 70,0 | 60,7 | 0,82 | 414 | 84 | — | Белый спекшийся порошок |
| АЦП+АЭ | 80,0 | 72,6 | 0,65 | 440 | — | — | То же |
| | 100,0 | — | 0,60 | Неплавкий | 140 | — | » » |
| | 0 | 0 | 0,60 | 227 | 35 | + | Матовый роговидный |
| | 2,5 | 2,2 | 0,64 | 234 | — | + | То же |
| | 5,0 | 4,3 | 0,58 | 243 | — | + | » » |
| | 10,0 | 8,7 | 0,67 | 265 | 53 | + | » » |
| | 20,0 | 17,5 | 0,51 | 292 | 60 | + | » » |
| | 30,0 | 26,5 | 0,65 | 318 | — | + | Матово-белый твердый блок |
| | 40,0 | 36,1 | 0,56 | 348 | 85 | + | То же |
| | 50,0 | 45,8 | 0,62 | 375 | 84 | + | Белый спекшийся порошок |
| | 60,0 | 56,2 | 0,65 | 400 | 98 | + | То же |
| | 90,0 | 88,5 | 0,41 | 442 | 130 | — | » » |

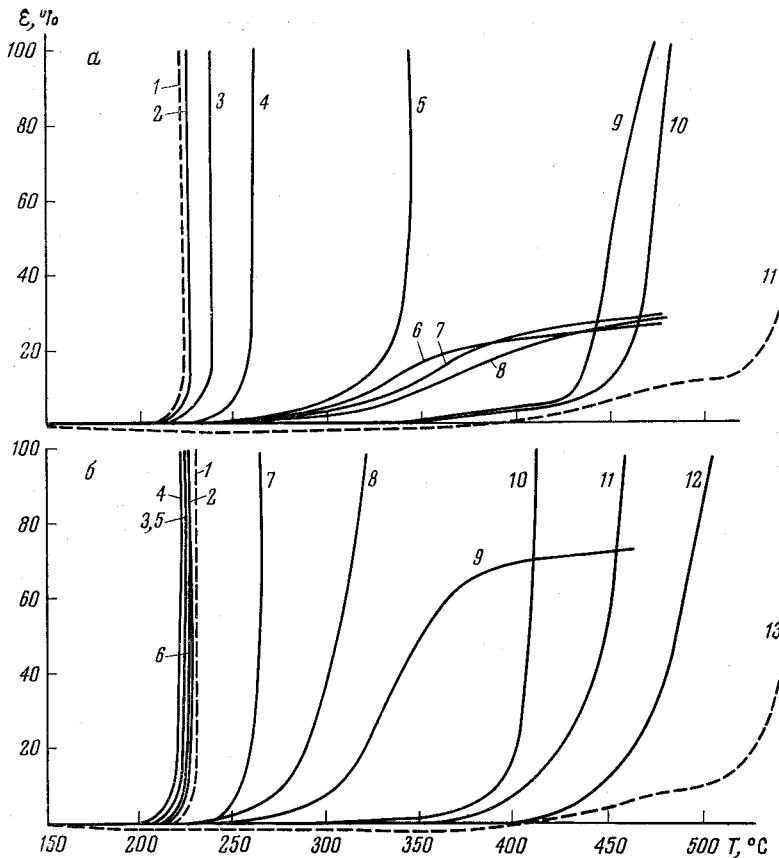


Рис. 1. Термомеханические кривые сополиамидов *транс*-АЦУ с КЛ (а) и АЭ (б). Содержание АЦУ (мол. %):

а: 1 — 0; 2 — 3,6; 3 — 7,5; 4 — 15,3; 5 — 23,3; 6 — 32,0; 7 — 41,8; 8 — 52,2;
9 — 62,6; 10 — 74,0; 11 — 100;
б: 1 — 0; 2 — 4,6; 3 — 6,5; 4 — 12,0; 5 — 15,9; 6 — 20,0; 7 — 28,0; 8 — 38,0;
9 — 48,0; 10 — 58,0; 11 — 68,3; 12 — 89,3; 13 — 100

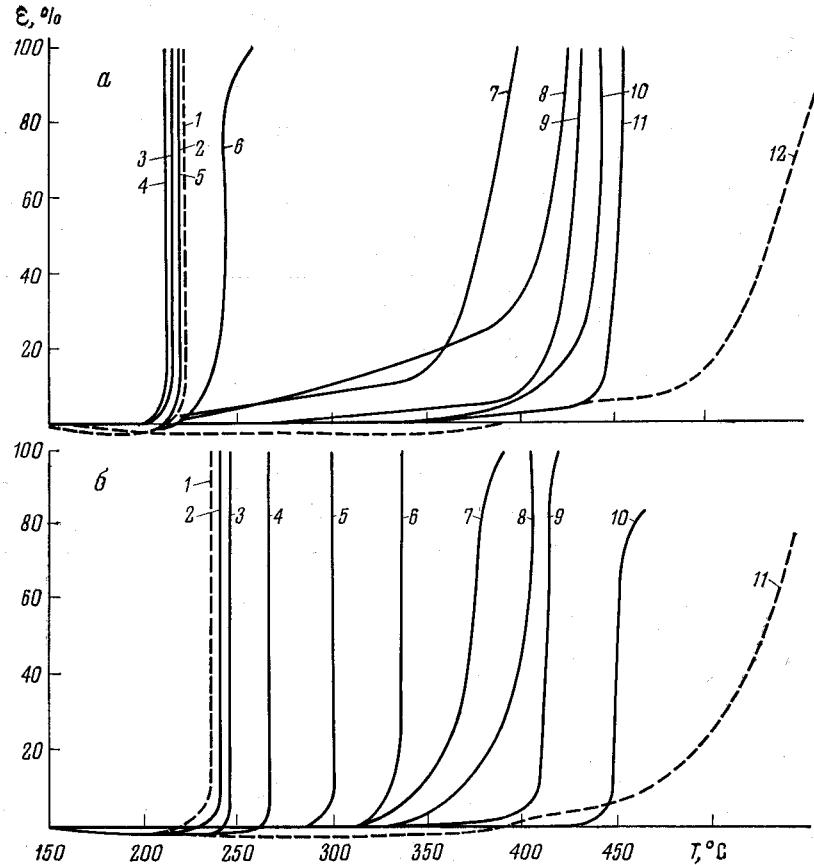


Рис. 2. Термомеханические кривые сополиамидов *транс*-АЦП с КЛ (а) и АЭ (б). Содержание АЦП (мол. %):

а: 1 — 0; 2 — 3,3; 3 — 6,8; 4 — 14,7; 5 — 18,0; 6 — 22,0; 7 — 30,6; 8 — 40,0;
9 — 49,8; 10 — 60,7; 11 — 72,8; 12 — 100;
б: 1 — 0; 2 — 2,2; 3 — 4,3; 4 — 8,7; 5 — 17,5; 6 — 26,5; 7 — 36,1; 8 — 45,8;
9 — 56,2; 10 — 88,5; 11 — 100

Свойства полученных сополиамидов приведены в табл. 1—3. Гомополиамиды АЦУ и АЦП представляют собой неплавкие полимеры, деструктирующие при температуре выше 490—500°, растворимые лишь в концентрированной серной кислоте. Сополиамиды АЦУ и АЦП с КЛ, АЭ, АП и АГ, даже при содержании всего лишь 10—20 мол. % последних, являются плавкими полимерами (при нагревании в атмосфере инертного газа в запаянном капилляре они образуют прозрачный расплав) с т. пл. до 460°. Сополиамиды, содержащие не более 60 мол. % *транс*-изомеров АЦУ и АЦП, растворимы не только в серной кислоте, но и в крезоле.

Таблица 3

Сополиамиды *транс*-АЦП с АП и солью АГ

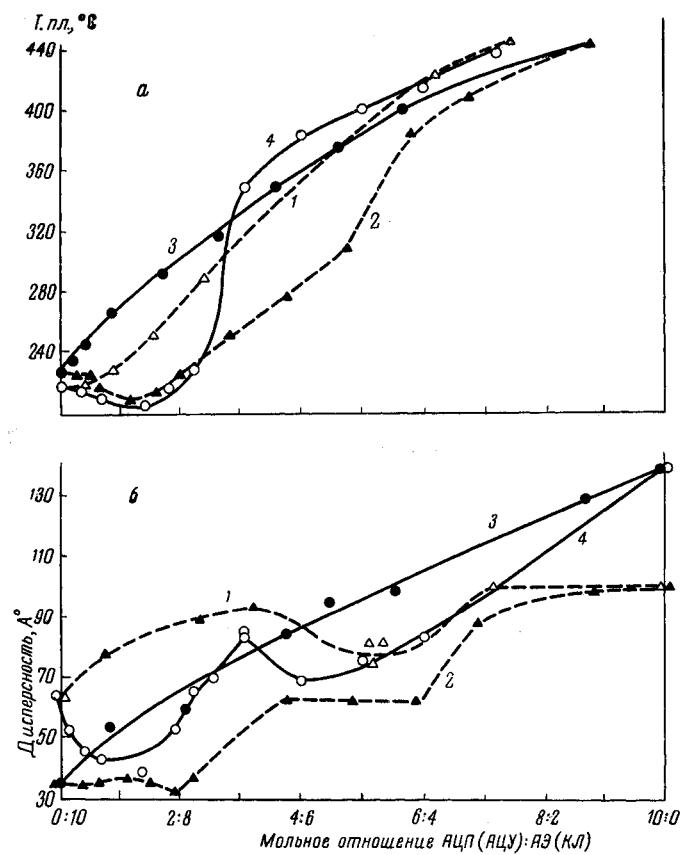
| Количество АЦП, вес. % (мол. %) | # | АЦП + АП | | | Внешний вид полимера | АЦП + АГ | | | Внешний вид полимера | |
|---------------------------------|---------|---------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|----------|---------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------|
| | | Температура плавления, °С | Растворимость в крезоле | Количество АЦП | | # | Температура плавления, °С | Растворимость в крезоле | | |
| вес. % | мол. %* | | | | | вес. % | мол. % | | | |
| 0 | 0,60 | 205 | + | Матовый блок | 0 | 0 | 0,67 | 265 | + | Матовый блок |
| 5 | 0,60 | 200 | + | То же | 5 | 3,3 | 0,89 | 256 | + | То же |
| 10 | 0,78 | 190 | + | » » | 10 | 6,8 | 0,71 | 247 | + | » » |
| 20 | 0,51 | 214 | + | » » | 20 | 14,7 | 0,87 | 238 | + | » » |
| 30 | 0,60 | 290 | + | Белый блок | 25 | 18,0 | 0,74 | 247 | + | » » |
| 40 | 0,60 | 355 | + | То же | 30 | 22,9 | 0,55 | 250 | + | Белый блок |
| 75 | 0,75 | 420 | + | Спекшийся порошок | 40 | 30,6 | 0,61 | 310 | + | Спекшийся порошок |
| 90 | 0,60 | 460** | — | То же | 100 | -- | 0,60 | Неплавкий | — | То же |

* Мол. % в сополиамидах АЦП + АГ рассчитаны на одну амидную связь в структурном остатке АГ.

** Температура плавления определена в капилляре; при снятии термомеханической кривой образец согрел.

На рис. 1 и 2 изображены термомеханические кривые сополиамидов АЦУ и АЦП с КЛ и АЭ, на рис. 3 — зависимости температура плавления — состав и дисперсность — состав для этих сополиамидов. Как видно из рис. 3, *a*, зависимости температура плавления — состав для сополиамидов АЦУ + КЛ и АЦП + АЭ (кривые 1 и 3) не имеют минимума — температура плавления непрерывно возрастает по мере увеличения содержания АЦУ и АЦП. Кривые 2 и 4 (рис. 3, *a*) для сополиамидов АЦУ + АЭ и АЦП + КЛ имеют минимум при содержании 12—17 мол. % АЦУ и АЦП, однако, понижение температуры плавления невелико — 15—17°.

Характер изменения средней величины кристаллов (дисперсности) для этих сополиамидов также не одинаков. Для сополиамидов АЦП + АЭ (кривая 3, рис. 3, *b*) размер кристаллов, также, как и температура плавления, непрерывно увеличивается по мере увеличения содержания в цепи сополиамида структурных остатков АЦП от 35 Å для полиэнантамида до 140 Å для гомополиамида *транс*-АЦП. В случае сополиамидов АЦУ + КЛ, для которых кривая зависимости температура плавления — состав не имеет минимума, размер кристаллов растет от 65 Å для поликарбоната до 93 Å для сополиамида, содержащего 32 мол. % АЦУ (кривая 1, рис. 3, *b*). Дальнейшее повышение содержания АЦУ до 50 мол. % приводит к уменьшению размера кристаллов до 75—80 Å, после чего снова наблюдается увеличение среднего их размера до 100 Å для гомополиамида *транс*-АЦУ. На кривых дисперсность — состав для сополиамидов АЦУ + АЭ и АЦП + КЛ (кривые 2 и 4, рис. 3, *b*) имеется минимум примерно при тех же содержаниях АЦУ и АЭ, что и на графике температура плавления — состав. Однако на кривой дисперсность — состав для сополиамидов АЦП + КЛ (кривая 4, рис. 3, *b*) имеется второй минимум при содер-



166

Рис. 3. Зависимость температура плавления — состав (а) и дисперсность — состав (б) для сополиамидов на основе:
1 — АЦУ + КЛ; 2 — АЦУ + АЭ; 3 — АЦП + АЭ; 4 — АЦП + КЛ

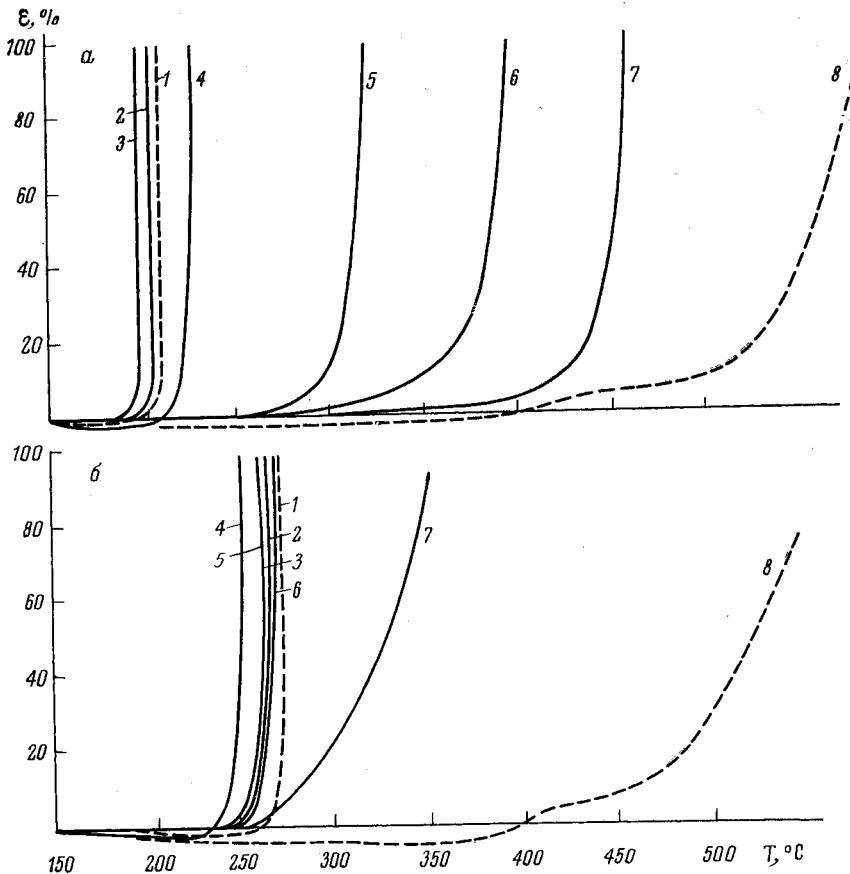


Рис. 4. Термомеханические кривые сополиамидов транс-АЦП (а) и АГ (б). Содержание АЦП (мол. %):

а: 1 — 0; 2 — 5,0; 3 — 10,0; 4 — 20,0; 5 — 30,0; 6 — 40,0; 7 — 75,0; 8 — 100;
б: 1 — 0; 2 — 3,3; 3 — 6,8; 4 — 14,7; 5 — 18,0; 6 — 22,0; 7 — 30,6; 8 — 100

жании 40 мол. % АЦП, а кривая 1, рис. 3, б (сополиамид (АЦУ + АЭ) имеет площадку, соответствующую содержанию 37—60 мол. % АЦУ.

Термомеханические кривые сополиамидов АЦП с АП и АГ приведены на рис. 4. Зависимости температура плавления — состав для этих полимеров проходят через минимум для сополиамидов с АП (кривая 1, рис. 5) при содержании 10 мол. % АЦП (понижение температуры плавления на 15°), для сополиамидов с АГ (кривая 2, рис. 5) — при содержании 14 мол. % АЦП (понижение температуры плавления на 27°).

Обсуждение результатов

Как показали наши исследования, температура плавления сополиамидов АЦУ с КЛ и АЦП с АЭ непрерывно возрастает по мере увеличения содержания структурных остатков АЦУ и АЦП в цепи сополиамида,

вследствие чего кривые зависимости температура плавления — состав для этих сополиамидов не имеют минимума (кривые 1 и 3, рис. 3, а). Этого можно было ожидать, так как в молекулах АЦУ и КЛ и АЦП и АЭ между амино- и карбоксильными группами имеется цепочка из одинакового числа групп CH_2 (5 для АЦУ и КЛ и 6 для АЦП и АЭ), поэтому линейные размеры структурных остатков АЦУ и КЛ и АЦП и АЭ весьма близки между собой. Однако характер зависимости температура плавления — состав для этих сополиамидов различен: кривая зависимости температура плавления — состав для сополиамидов, содержащих четное число групп CH_2 между амидными

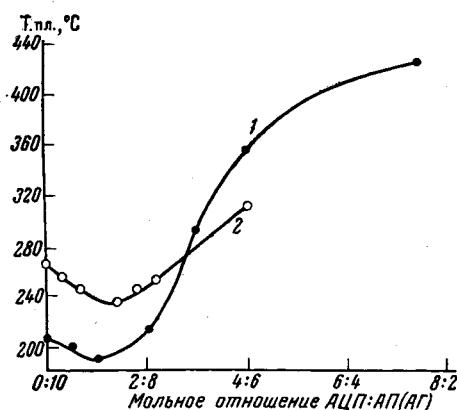


Рис. 5. Зависимость температура плавления — состав для сополиамидов транс-АЦП с АП (1) и АГ (2)

ми связями (АЦП и АЭ), выгнута вверх (кривая 3, рис. 3, а), кривая для двух мономеров с нечетным числом групп CH_2 — выгнута вниз (кривая 1, рис. 3, а).

Зависимость температура плавления — состав, характеризуемая вогнутой вниз кривой без минимума, была найдена Левиным и Теминым [3] для сополиамидов 4-аминометилциклогексанкарбоновой кислоты с КЛ, т. е. для сополиамидов, аналогичных полученным нами из АЦУ и КЛ. Хотя использованная этими авторами для получения сополиамидов 4-аминометилциклогексилкарбоновая кислота представляла собой *цис*-изомер, конфигурация структурных остатков этой аминокислоты в цепях сополиамидов соответствовала, по-видимому, *транс*-форме, так как поликонденсацию проводили при 255° в течение 16 час. В этих условиях возможна изомеризация *цис*-изомера в *транс*-изомер, подобная наблюдавшейся Коршаком и Фрунзе [7] при получении полiamидов гексагидрофталевых кислот. Рентгенографическое исследование этих сополиамидов [3] показало, что при содержании до 40% 4-аминометилциклогексанкарбоновой кислоты кристалличность их остается неизменной и начинает уменьшаться при содержании 50% 4-аминометилциклогексанкарбоновой кислоты. Интересно отметить, что для изученных нами сополиамидов АЦУ + КЛ зависимость дисперсность — состав проходит через минимум при содержании АЦУ также около 50 мол. %, причем уменьшению размеров кристаллов соответствует резкое изменение формы термомеханических кривых этих сополиамидов при содержании АЦУ 32—52 мол. %.

Кривые зависимости температура плавления — состав для сополиамидов АЦУ + АЭ, АЦП + КЛ, АЦП + АП, т. е. мономеров, структурные остатки которых имеют неодинаковые линейные размеры, проходят через минимум, хотя понижение температуры плавления и невелико (15—17°).

Значительно большее понижение температуры плавления ($\sim 100^\circ$) наблюдали Левин и Темин [3] для сополиамидов КЛ с 3-аминометилциклогексанкарбоновой кислотой. По-видимому, в случае сополиамидов 3-аминометилциклогексанкарбоновой кислоты с КЛ, описанных этими авторами, имеют значение не только линейные размеры структурных остатков обоих мономеров, но и положение циклогексанового кольца в цепи сополиамида (1,3- вместо 1,4-).

Среди изученных нами сополиамидов наибольшее понижение температуры плавления наблюдается для сополиамидов АЦП с АГ (27°), несмотря на то, что гомополиамид АГ — полигексаметиленадипинамид — имеет температуру плавления выше поликаапр-, полиэнант- и полипеларгонамидов, а число группы CH_2 , приходящееся на одну амидную связь в структурном остатке АГ так же, как в капролактаме, равно 5. Большую депрессию температуры плавления для сополиамидов АЦП и АГ по сравнению с другими изученными нами сополиамидами можно объяснить разным расположением амидных связей в цепях полигексаметиленадипинамида и полииамидов на основе ω -аминокислот.

Выводы

1. Получены и исследованы двойные сополиамиды *транс*-4-аминоциклогексилкусной кислоты с ϵ -капролактамом и аминоэнантовой кислотой и *транс*- β -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты с ϵ -капролактамом, φ -аминоэнантовой и θ -аминопеларгоновой кислотами и солью гексаметилендиамина с адипиновой кислотой.

2. Определена зависимость температура плавления — состав и дисперсность кристаллов — состав для этих сополиамидов.

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

Поступила в редакцию
28 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Высокомолек. соед., 1, 518, 1959; Г. Л. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 1, 530, 1959.
2. A. Bell, J. Smith, C. Kibler, J. Polymer Sci., A3, 19, 1965.
3. M. Levine, S. Temin, J. Polymer Sci., 49, 241, 1961.
4. Р. С. Муромова, И. Н. Афанасьева. Высокомолек. соед., 5, 1461, 1963; Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина, Высокомолек. соед., 5, 1473, 1963.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу, Изд. Физ.-мат. лит., 1961.
7. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова, Высокомолек. соед., 1, 349, 1959.

COPOLYMERIZATION OF *trans*-ISOMERES OF 4-AMINOCYCLOHEXYLACETIC AND β -(4-AMINOCYCLOHEXYL) PROPIONIC ACIDS WITH ALIPHATIC ω -AMINOACIDS

R. S. Muromova, G. A. Tokareva, T. V. Demidova, B. G. Ludkovskaya

Summary

Binary copolyamides of *trans*-4-aminocyclohexylacetic and *trans*- β -(4-aminocyclohexyl)propionic acids with ϵ -caprolactame, φ -aminoenanthic, θ -aminopelargonic acids and with salt of 1,6-hexamethylenediamine with adipic acid have been prepared and investigated. The dependences of melting temperature — composition and crystals dispersity on composition of the copolyamides have been determined.