

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том I(A) IX

1967

№ 7

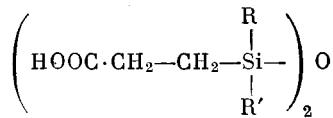
УДК 678.675:678.84

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ,  
СОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАННЫЕ СВЯЗИ \*

Д. Н. Андреев, И. С. Охрименко, Г. С. Смирнова,  
И. М. Върабанова

Синтезу и исследованию свойств кремнийорганических полиамидов посвящено очень немного исследований. Между тем введение в полимерную цепь полиамидов силоксановых связей ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) могло бы существенно изменить свойства полиамидов и придать им ряд новых интересных свойств.

В ранее выполненных исследованиях [1, 2] по получению кремнийорганических полиамидов реакцией равновесной поликонденсации кремнийорганических дикарбоновых кислот с различными диаминами не удалось получить полимеров с достаточно высокими молекулярными весами, вследствие чего синтезированные полимеры не могли обладать хорошими физико-механическими свойствами. Было показано [2], что при поликонденсации кремнийорганических кислот общей формулы



(где  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ) во всех случаях, независимо от строения использованного органического диамина, получались полиамиды с весьма низкими значениями удельных вязкостей (0,01–0,04). Представляло несомненный интерес выяснить, в чем кроется причина образования полиамидов со столь низкими молекулярными весами — в условиях ли проведения процессов поликонденсации или же в специфическом поведении в этой реакции указанных выше кремнийорганических кислот?

С этой целью было намечено исследовать кинетику равновесной поликонденсации *n*-фенилендиамина (*n*-ФД) с 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-

оксанонандикарбоновой кислотой  $(K_{P_m}) \left( \text{HOOC} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{Si}}{\underset{2}{\text{—}}}}} \right)_m \text{O}$  и для

сопоставления с двумя органическими кислотами — адипиновой (А) и азелайновой (Аз), что позволило бы выявить влияние строения кислот на их относительную активность в указанной реакции. Определение некоторых свойств полученных полиамидов позволило бы одновременно выявить, какое влияние на их свойства будет оказывать наличие в центральной части двухосновных кислот группировок из различных атомов: трех

\* 3-е сообщение из серии «Кремнийорганические полиамиды».

метиленовых ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) в Аз и силоксановой  $\left(-\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \\ -\text{O}-\text{Si}-\end{array}\right)$

Кроме этой кислоты, для получения полиамидов было намечено использовать еще 4,6-диметил-4,6-ди-*n*-гексил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновую кислоту  $(\text{Kp}_{\text{Mg}})\left(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_{13}}{\underset{\text{2}}{\text{Si}}}-\right)_2\text{O}$ , отличавшуюся от кислоты  $\text{Kp}_m$  наличием у атомов кремния двух *n*-гексильных радикалов.

### Экспериментальная часть

Исходную  $\text{Kp}_m$  синтезировали по известной методике [3]. Синтез  $\text{Kp}_{\text{Mg}}$  описан в статье [4]. Адиипиновую и азелайновую кислоты очищали перекристаллизацией, а *n*-ФД и гексаметилендиамин (Г) предварительно перегоняли в атмосфере аргона.

Поликонденсацию проводили в ампулах емкостью  $\sim 40 \text{ мл}$ , имевших боковые отростки. Ампулы нагревали в силиконовой бане или бане со сплавом Вуда с максимальным отклонением температуры  $\pm 1^\circ$ . Используемый в опытах аргон подвергали очистке пропусканием через шесть последовательно расположенных колонок, содержащих хромоникелевый катализатор, цеолит и окись алюминия.

Навески компонентов брали в стехиометрических соотношениях с точностью взвешивания до  $0,0005 \text{ г}$ , после чего растирали в ступке и вносили в токе аргона в предварительно тренированные ампулы.

Ампулы нагревали по двум режимам.

**Режим I.** Нагревание в токе аргона при  $160^\circ - 1 \text{ час}$ ,  $180^\circ - 1 \text{ час}$ ;  $200^\circ - 1 \text{ час}$  и дальнейшее нагревание в вакууме ( $\sim 10^{-2} \text{ мм}$ ) при  $200^\circ$  в течение  $0 - 3 \text{ час}$ . В этих условиях получены полиамиды с индексами: 1—4  $\text{Kp}_m - n\text{-ФД}$ ; 1—4 А — *n*-ФД; 1—4 Аз — *n*-ФД; А — Г и  $\text{Kp}_m - \text{Г}$ .

**Режим II.** Нагревание в токе аргона при  $160^\circ - 1 \text{ час}$ ,  $180^\circ - 1 \text{ час}$ ,  $200^\circ - 1 \text{ час}$   $240^\circ - 1 \text{ час}$  и дальнейшее нагревание в вакууме ( $\sim 10^{-2} \text{ мм}$ ) при  $240^\circ$  в течение  $0 - 3 \text{ час}$ . В этих условиях получены полиамиды с индексами: 5—8  $\text{Kp}_m - n\text{-ФД}$ ; 1  $\text{Kp}_{\text{Mg}} - n\text{-ФД}$ . Периодически, через каждый час, одну из ампул вынимали из бани.

Опыт 1.  $3,0883 \text{ г}$  *n*-ФД и  $7,9568 \text{ г}$   $\text{Kp}_m$  растерты в ступке, внесены в четыре ампулы и подвергнуты нагреванию по режиму I. Получены полиамиды с индексами 1—4  $\text{Kp}_m - n\text{-ФД}$ .

Опыт 2.  $5,7933 \text{ г}$  *n*-ФД и  $14,9251 \text{ г}$   $\text{Kp}_m$  растерты в ступке, внесены в четыре ампулы и подвергнуты нагреванию по режиму II. Получены полиамиды с индексами 5—8  $\text{Kp}_m - n\text{-ФД}$ .

4  $\text{Kp}_m - n\text{-ФД}$ . Найдено, %: С 55,44; Н 7,42; Si 16,36

8  $\text{Kp}_m - n\text{-ФД}$ . Найдено, %: С 54,99; Н 7,73; Si 16,10

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 54,9; Н 7,45; Si 16,07.

Опыт 3.  $0,9608 \text{ г}$  *n*-ФД и  $3,6982 \text{ г}$   $\text{Kp}_{\text{Mg}}$  внесены в ампулу и нагреты по режиму II. Получен полиамид с индексом 1  $\text{Kp}_{\text{Mg}} - n\text{-ФД}$ .

Опыт 4.  $11,6845 \text{ г}$  *n*-ФД и  $15,7052 \text{ г}$  А растерты в ступке, внесены в четыре ампулы и нагреты по режиму I. Получены полиамиды с индексами 1—4 А — *n*-ФД.

Опыт 5.  $9,6989 \text{ г}$  *n*-ФД и  $16,8677 \text{ г}$  Аз растерты в ступке, внесены в четыре ампулы и подвергнуты нагреванию по режиму I. Получены полиамиды с индексами 1—4 Аз — *n*-ФД.

Опыт 6.  $5,2303 \text{ г}$  Г и  $8,4688 \text{ г}$  Аз растерты в ступке, внесены в две ампулы и подвергнуты нагреванию по режиму I. Получены полиамиды с индексами 1 и 4 Аз — Г.

Опыт 7.  $1,1621 \text{ г}$  Г и  $2,7842 \text{ г}$   $\text{Kp}_m$  растерты в ступке, внесены в две ампулы и подвергнуты нагреванию по режиму I. Получены полиамиды с индексами 1 и 4  $\text{Kp}_{\text{Mg}} - \text{Г}$ .

Степень завершения реакции поликонденсации определяли по выходу полиамидов, полученных после шестичасовой экстракции навесок синтезированных полимеров в аппарате Сокслета метиловым спиртом. Определения свойств полиамидов производили с образцами, подвергнутыми указанной экстракции, за исключением полиамида  $\text{Kp}_m - \text{Г}$ , который не подвергали экстракции.

Температуру плавления полиамидов определяли в капиллярах, причем за температуру плавления принимали интервал температур от начала до полного расплавления полимера. Температуру размягчения определяли на стальной плитке по обычной методике.

Удельные вязкости ( $\eta_{ud}$ ) определяли в вискозиметре Оствальда с 0,5%-ными растворами полиамидов в *m*-крезоле. Средние молекулярные веса вычисляли по формуле [5]

$$(\eta_{ud} / c)_{c=5} = 0,522 \cdot 10^{-6} M^{1,26}$$

Термомеханические кривые снимали на порошках или таблетках по методике, описанной в статье [6]. ИК-спектры снимали в порошках на приборе Ниппон — Бунке DS-301 с призмами из NaCl.

### Обсуждение результатов

Сопоставление результатов равновесной поликонденсации *n*-ФД с органическими (А) и (Аз) и кремнийорганической ( $\text{Kr}_m$ ) кислотами выявило, что А и Аз значительно более активны в этой реакции, нежели  $\text{Kr}_m$ . Уже при простом нагревании (по 1 часу при 160, 180 и 200°) компонентов реакции при атмосферном давлении в токе аргона выход полиамидов А—*n*-ФД и Аз—*n*-ФД достигал соответственно 97 и 99%; в тех же условиях выход полиамида  $\text{Kr}_m$ —*n*-ФД составлял всего 52%. Увеличения степени завершенности реакции поликонденсации в последнем случае удалось достичь (см. рис. 1) только после дополнительного нагревания в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  мм) при 200 и 240°. Как это видно из таблицы, повышение степени завершенности реакции  $\text{Kr}_m$  с *n*-ФД сопровождалось монотонным, но не сильным возрастанием удельных вязкостей растворов полученных полиамидов  $\text{Kr}_m$ —*n*-ФД. Их средние молекулярные веса, вычисленные по приведенной выше формуле, оказались весьма низкими.

В отличие от полиамидов А—*n*-ФД и Аз—*n*-ФД, растворимых только в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , все полученные полиамиды  $\text{Kr}_m$ —*n*-ФД растворялись в *m*-крезоле и диметилформамиде. Все они плавились и размягчались в интервале 240—250°, за исключением полиамида 8  $\text{Kr}_m$ —*n*-ФД, полученного после дополнительного трехчасового нагревания при 240° и  $10^{-2}$  мм, который плавился и размягчался выше 300° и по своему внешнему виду заметно отличался от остальных синтезированных полиамидов того же состава. В то время как все указанные полиамиды представляли собой твердые пористые массы, 8  $\text{Kr}_m$ —*n*-ФД имел рогоподобный вид и был более окрашен.

Синтезированные в тех же условиях органические полиамиды плавились (с разложением) при значительно более высоких температурах: А—*n*-ФД при 320—370°, а Аз—*n*-ФД — при 320—340°.

### Свойства полиамидов, полученных из *n*-фенилендиамина и кремнийорганических кислот

Индекс полиамида	Т. пл., °C	Т. размягч., °C	$\eta_{sp}$ (0,5%-ный раствор в <i>m</i> -крезоле)	Мол. вес, рассчитанный по [5]
1 $\text{Kr}_m$ — <i>n</i> -ФД	240—250	230—240	0,034	1840
2 То же	240—250	230—240	0,045	2300
3 » »	240—250	230—240	0,050	2500
4 » »	240—250	230—240	0,057	2760
6 » »	240—250	230—240	0,058	2810
7 » »	240—250	230—240	0,062	2960
8 » »	300—345	325	0,067	3160
1 $\text{Kr}_m$ — <i>n</i> -ФД	90—100	50—50	0,057	2760

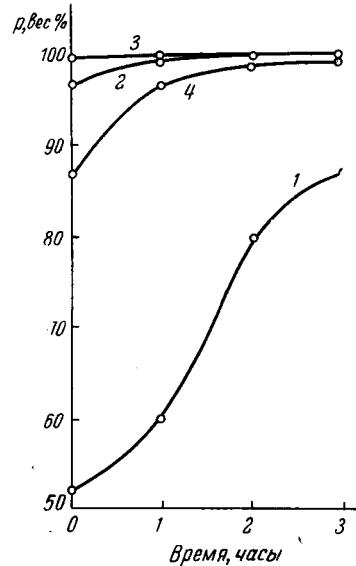


Рис. 1. Влияние продолжительности нагревания в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  мм) на степень завершенности ( $p$ ) реакции поликонденсации *n*-ФД с различными кислотами:

1—3 — при 200° (режим I) с  $\text{Kr}_m$  (1), А (2) и Аз (3); 4 — при 240° (режим II) с  $\text{Kr}_m$

Судя по характеру термомеханических кривых (рис. 2), большинство полученных полиамидов состава  $\text{Krm} - n\text{-ФД}$ , так же как и их органические аналоги, обладали, по-видимому, кристаллической структурой, о чем свидетельствовало отсутствие на этих кривых участков вязко-текущего состояния. Таким образом, замена в органической двухосновной кислоте группировки  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  на силоксановую  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)$ , содержащую у атомов кремния четыре метильных радикала, сохраняла у

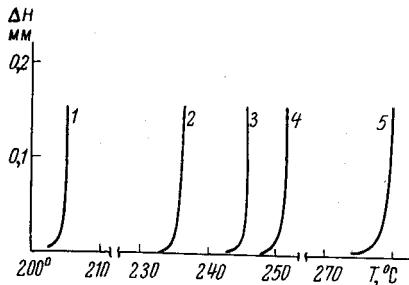


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые кремнийорганических полиамидов:

1 — 1 Кр<sub>м</sub> — *n*-ФД; 2 — 2 Кр<sub>м</sub> — *n*-ФД; 3 — 3 Кр<sub>м</sub> — *n*-ФД; 4 — 4 Кр<sub>м</sub> — *n*-ФД; 5 — Аз — *n*-ФД

Рис. 3. Термомеханическая кривая полиамида 1 Кр<sub>м</sub> — *n*-ФД

полученных полиамидов кристаллическую структуру, но одновременно сообщала им лучшую растворимость в органических растворителях. Сохранение кристаллической структуры у этих полиамидов связано, вероятно, с симметричным строением кислоты Кр<sub>м</sub>, а улучшенную растворимость и более низкие температуры размягчения и плавления этих полиамидов следует отнести за счет наличия в их молекулах эфирного кислорода.

Нарушение симметрии строения кремнийорганической кислоты заменой у атомов кремния двух метильных радикалов на два *n*-гексильные существенно изменяло свойства полиамидов. Полиамид Кр<sub>мг</sub> — *n*-ФД, полученный на основе кислоты Кр<sub>мг</sub> в условиях, аналогичных синтезу полиамида 7 Кр<sub>м</sub> — *n*-ФД, имел такую же удельную вязкость, как этот последний (см. таблицу), но обладал более аморфной структурой (рис. 3), значительно более низкими температурами плавления и размягчения и хорошей растворимостью во многих органических растворителях.

Изменение свойств полиамидов следует отнести за счет больших объемов *n*-гексильных радикалов, которые должны были создавать большие стерические затруднения для плотной упаковки молекулярных цепей и образования межмолекулярных водородных связей.

Для того чтобы иметь возможность сопоставить удельные вязкости кремнийорганических и органических полиамидов и тем самым выявить влияние строения кислот на молекулярные веса получаемых полиамидов, в одинаковых условиях были синтезированы полиамиды, исходя из гексаметилендиамина и кислот Кр<sub>м</sub> и Аз. Определить степень завершенности реакции поликонденсации для полиамида Кр<sub>м</sub> — Г не удалось из-за его исключительно хорошей растворимости в метаноле и других органических растворителях. В связи с этим удельная вязкость его была определена в неэкстрагированном образце полимера.

Полученные экспериментальные данные показали, что полиамид Аз — Г обладал почти на порядок более высокой удельной вязкостью и рассчитанным молекулярным весом ( $\eta_{ud} = 0,302$  и  $M = 10\ 200$ ) по сравнению с

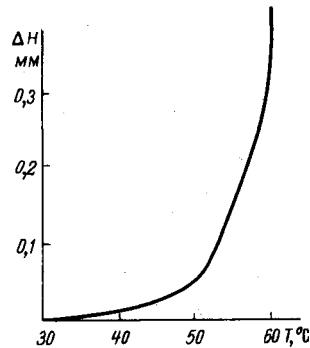


Рис. 3

полиамидом Кр<sub>м</sub> — Г ( $\eta_{уд} = 0,026$  и  $M = 1500$ ), что свидетельствовало о том, что и в этом случае кислота Кр<sub>м</sub> вела себя в процессе поликонденсации совершенно иначе, чем органическая.

Образование низкомолекулярных кремнийорганических полиамидов при проведении реакции равновесной поликонденсации кремнийорганических двухосновных кислот, содержащих силоксановые связи, с органи-

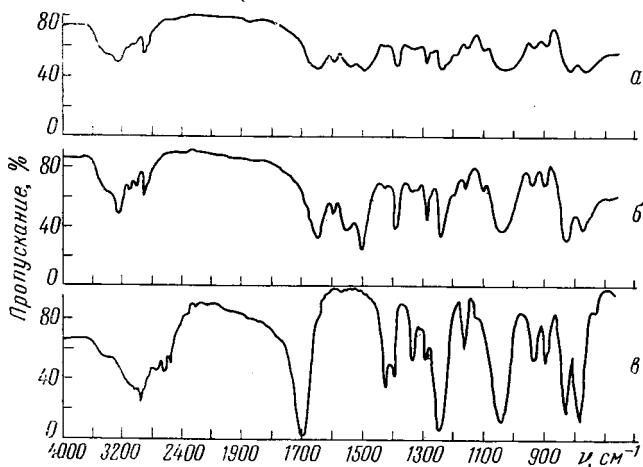


Рис. 4. ИК-спектры кремнийорганических полиамидов и Кр<sub>м</sub>:  
а — полиамид 7 Кр<sub>м</sub> — n-ФД; б — полиамид 4 Кр<sub>м</sub> — n-ФД; в — Кр<sub>м</sub>

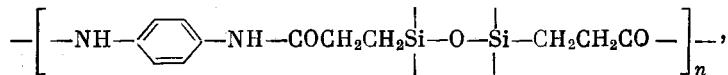
ческими диаминами (факт, отмечавшийся и ранее [2]), могло явиться результатом двух основных причин — протекания процессов деструкции, особенно при повышенных температурах, или процессов циклизации.

В связи с тем, что повышение температуры и увеличение продолжительности нагревания при проведении реакции поликонденсации не вызывали понижения значений удельных вязкостей растворов полученных кремнийорганических полиамидов Кр<sub>м</sub> — n-ФД, а, наоборот, приводили даже к некоторому возрастанию их, имеются основания полагать, что возможные процессы деструкции не могли являться основной причиной образования полиамидов со столь низкими значениями удельных вязкостей. Об отсутствии процессов деструкции свидетельствовали также и результаты элементарных анализов полиамидов Кр<sub>м</sub> — n-ФД. Более вероятно, что основной причиной являлись процессы циклизации [7, 8], к которым особенно склонны кремнийорганические соединения, содержащие силоксановые связи. Это предположение подтверждается ИК-спектрами полученных полиамидов, в которых имелись следующие полосы поглощения: 1570—1560  $cm^{-1}$  (деформационные колебания связи N—H во вторичных амидах), 3300  $cm^{-1}$  (валентные колебания связи N—H), 1660—1650  $cm^{-1}$  (валентные колебания связи C=O во вторичных амидах), 830 и 1250  $cm^{-1}$  (характеристические частоты связей Si—CH<sub>3</sub>) и широкая полоса в области 1060—1030  $cm^{-1}$  (характеристическая для связи Si—O—Si).

Отсутствие в этих спектрах (рис. 4, а и б) интенсивной полосы в области 1700  $cm^{-1}$  (характеристичной для C=O в кислотах), которая присутствовала в ИК-спектре исходной кислоты Кр<sub>м</sub> (рис. 4, в), и двух полос в области 3500—3300  $cm^{-1}$  (характеристичных для валентных колебаний связи N—H в первичных амидах) указывало на отсутствие в этих полиамидах концевых карбоксильных и аминогрупп.

Основываясь на этом, можно полагать, что полученные нами кремнийорганические полиамиды представляли собой олигомерные циклические

полимеры общей формулы



где  $n = 4-9$ . Основной причиной их образования явилось наличие в исходных кремнийорганических кислотах гибкой силоксановой связи, облегчившей протекание процессов циклизации.

### Выводы

1. Исследована равновесная поликонденсация *n*-фенилендиамина с двумя кремнийорганическими (4,4,6,6-тетраметил- и 4,6-диметил-4,6-ди-*n*-гексил-4,6-дисила-5-оксапонандикарбоновыми) и двумя органическими (адипиновой и азелаиновой) кислотами.

2. В реакции поликонденсации с *n*-фенилендиамином исследованные кремнийорганические кислоты в два раза менее активны, чем органические. Полученные кремнийорганические полиамиды характеризуются невысокими молекулярными весами.

3. Исследованы некоторые свойства полученных полиамидов и показано влияние строения дикарбоновых кислот на эти свойства.

4. Высказано предположение, что основной причиной получения кремнийорганических полиамидов невысокого молекулярного веса являются процессы циклизации, приводящие к образованию циклических олигомеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
13 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Speck, J. Organ. Chem., 18, 1689, 1953.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Высокомолек. соед., 1, 489, 1959.
3. L. H. Sommer, N. S. Magans, G. M. Goldberg et al., J. Amer. Chem. Soc., 73, 882, 1951.
4. Г. С. Смирнова, Д. Н. Андреев, И. М. Върбанова, Ж. общ. химии, 37, 1676, 1967.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1107.
6. С. К. Захаров, Е. И. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 18.
8. H. Zahn, G. B. Gleitsmann, Angew. Chemie, 75, 772, 1963.

### POLYAMIDES BASED ON *p*-PHENYLENEDIAMINE AND ORGANOSILICON COMPOUNDS CONTAINING SILOXANE BONDS

D. N. Andreev, I. S. Okhrimenko, G. S. Smirnova, I. M. V'rbanova

#### Summary

In comparison with organic two-basic acids organosilicon two-basic acids containing siloxane bonds are less active in equilibrium polycondensation with diamines and give polyamides with lower molecular weight. The phenomenon has been attributed to presence of flexible siloxane bonds facilitating cyclization to cyclic oligoamides.