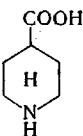
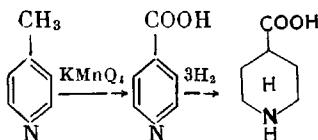


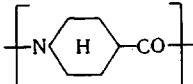
## О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИАМИДА 4-КАРБОКСИПИПЕРИДИНА

*Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев*

4-Карбоксипиперидин (КБП) формулы  легко может быть получен,

исходя, например, из  $\gamma$ -никотина окислением его в изоникотиновую кислоту и последующим гидрированием этой кислоты по схеме



Согласно патенту [1] при нагревании КБП до 300—320° он может быть превращен в полиамид. Высокоплавкий полиамид КБП формулы  может

ставить существенный интерес для получения термостойких материалов и в том числе волокон. Этот полимер, в отличие от широко известных алифатических и ароматических полиамидов (типа найлонов, капрона, номекса), не содержит атомов водорода в амидной группе, а по имеющимся литературным сведениям наличие подвижного атома водорода в макромолекуле полимера понижает его термостабильность.

Задача настоящей работы состояла в разработке способа получения высокомолекулярного полиамида КБП и изучении его свойств с целью определения перспектив использования в качестве термостойкого материала.

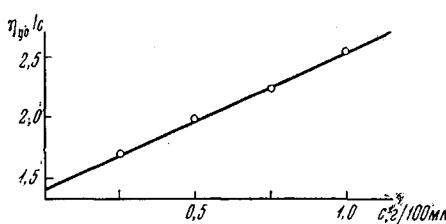


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{sp}/c$ ) от концентрации (c)

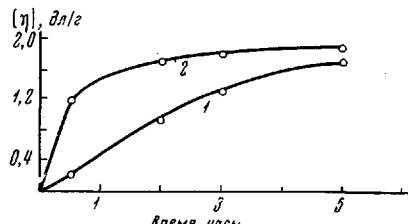


Рис. 2. Изменение  $[\eta]$  от продолжительности нагревания:  
1 — при 300; 2 — при 330°

КБП получали гидрированием технической изоникотиновой кислоты над родиевым катализатором (металлический родий на оксидах алюминия [2]) в виде 10%-ной водной суспензии. Катализатор добавляли из расчета 2,5% металлического родия от веса кислоты. Температура гидрирования комнатная, давление водорода 90—95 ат. По окончании гидрирования получали водный раствор КБП, который очищали с помощью ионообменных смол (катионит КУ-2 и анионит ЭДЭ-10П) и последующей перекристаллизацией из смеси воды и этилового спирта (1:10). Температура плавления очищенного мономера составляла 310—312°, хотя по литературным данным она равна 320° [3]. Следует отметить, что температура плавления данного мономера не может служить характеристикой степени его чистоты, так как при температурах ниже температуры плавления имеет место поликонденсация КБП в твердой фазе, вследствие чего истинную температуру плавления определить, по-видимому, не удается. В работе был использован также КБП, полученный по ВНИИСВ А. С. Чеголей

и Г. Д. Михайловым гидрированием изоникотиновой кислоты над рутениевым катализатором.

Поликонденсацию КБП проводили в две стадии — сначала во избежание сублимации мономера его нагревали в запаянной в атмосфере аргона ампуле при  $300^\circ$  в течение 10 мин., а затем на второй стадии — в токе аргона при 300 или  $330^\circ$  в течение различного времени. Выходы полимера определяли экстракцией продуктов поликонденсации кипящей водой, а их молекулярные веса характеризовали измерением характеристических вязкостей растворов полимеров в концентрированной серной кислоте. На рис. 1 представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации для полиамида КБП с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в серной кислоте уд. веса 1,1. Как видно из рис. 1, эта зависимость является линейной, поэтому характеристическую вязкость  $[\eta]$  оказалось возможным находить из таблицы [4].

После первой стадии поликонденсации КБП полностью превращается в полиамид, однако этот полимер является очень низкомолекулярным ( $[\eta] \sim 0,2$ ).

На рис. 2 представлено изменение  $[\eta]$  во времени на второй ступени поликонденсации при  $300$  и  $330^\circ$ . Как видно из рисунка,  $[\eta]$  достигает предельного значения примерно за 4 часа нагревания. Медленное течение реакции поликонденсации при столь высоких температурах объясняется, по-видимому, тем, что она протекает в твердой фазе. Полученные полимеры являются высокомолекулярными —  $[\eta]$  достигают значений 1,88.

При определении температуры плавления полимеров КБП с помощью поляризационного микроскопа было обнаружено, что эти полимеры не плавятся до  $400^\circ$ . Термомеханическая кривая полимера была получена в лаборатории физики полимеров Института элементоорганических соединений АН СССР на приборе [5] при нагрузке 100 г и диаметре пуансона 4 мм. Термогравиметрические исследования проводили при нагревании полимеров на воздухе с повышением температуры со скоростью  $3^\circ/\text{мин}$ .

На рис. 3 приведена термомеханическая кривая полимера КБП. Из рис. 3 видно, что заметная деформация полимера начинается с температур

$400—450^\circ$ , однако и до  $550^\circ$  он не плавится. Увеличение деформации при последующем повышении температуры, возможно, связано с деструкцией полимера, который представляет собой после нагревания при таких высоких температурах темноокрашенный порошок.

Устойчивость полiamida КБП к термоокислительной деструкции изучали как путем измерения  $[\eta]$  полимера после его нагревания на воздухе при  $200 \pm 1^\circ$  в течение различного времени (рис. 4), так и определением потери веса полимера с  $[\eta] = 1,4$  при нагревании на

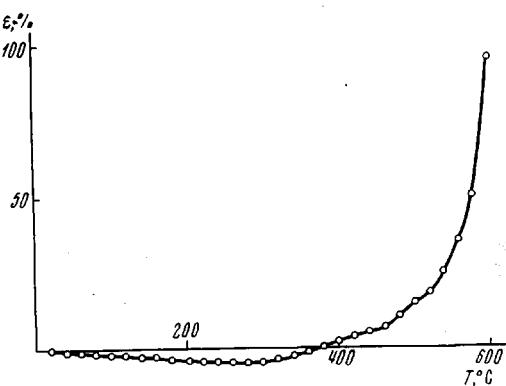


Рис. 3. Термомеханическая кривая полимера КБП (нагрузка 100 г на пуансон диаметром 4 мм)

воздухе (рис. 5). Из приведенных данных видно, что изучаемый полимер превосходит по своей термостабильности поли- $\epsilon$ -капроамид, но уступает полностью ароматическому поли- $m$ -фениленизофталамиду. В отличие от указанного ароматического полиамида он нерастворим в таких амидных растворителях, как диметилформамид, диметилацетамид и гексаметилфосфорамид, и растворяется из опробованных веществ только в трикрезоле, трифтормукусной и концентрированной серной кислотах.

Таким образом, как показали исследования по получению и изучению свойств полиамида КБП, этот полимер легко может быть получен в виде

высокомолекулярного продукта; он является практически неплавким полимером, превосходящим по своей устойчивости к термоокислительной деструкции алифатический поли-*ε*-капронамид, но значительно уступающим по этому показателю ароматическому полиамиду. Повышенная по

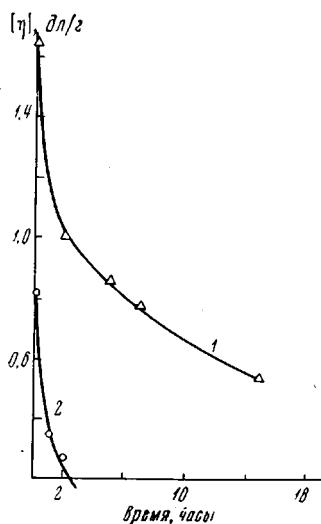


Рис. 4. Изменение  $[\eta]$  полимеров в результате нагревания на воздухе при  $200^{\circ}\text{C}$ :

1 — полиамид КБП; 2 — поли-*ε*-капронамид

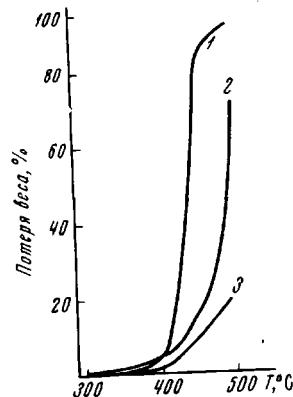


Рис. 5. Термогравиметрические кривые полимеров (нагревание на воздухе):

1 — поли-*ε*-капронамид; 2 — полиамид КБП; 3 — поли-*m*-фениленизофталамид

сравнению с алифатическим полиамидом термостабильность полимера может быть объяснена как отсутствием подвижного атома водорода в амидной группе, так и циклической структурой этого полимера, которая, однако, менее устойчива к термоокислительному воздействию, чем структура ароматического полиамида, включающая бензольные кольца и амидные связи.

### Выводы

1. Поликонденсацией в твердой фазе получены высокомолекулярные (с  $[\eta] = 1,4 - 1,8$ ) высокоплавкие полиамиды 4-карбоксииперидина и изучены их свойства.

2. Показано, что по своей устойчивости к термоокислительной деструкции полученные полиамиды превосходят алифатический поли-*ε*-капронамид, но уступают ароматическому поли-*m*-фениленизофталамиду.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
22 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США 2952667, 1960; Chem. Zbl., 137, 5459, 1960.
- М. Л. Хидекель, Диссертация, 1960.
- Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 22, 10, 1918.
- А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
- Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.