

тельного содержания сложноэфирных групп (таблица). Так, при увеличении степени поликонденсации исходных ОКД при их взаимодействии с метилфенилцикlosилазаном в массе ММ конечного полимера и конверсия по  $\text{NH}_3$  уменьшаются за счет увеличения концентрации NCO-групп. При более высоких температурах заметную роль играет реакция (3). Появляется возможность протекания конденсационных реакций, приводящих к дополнительному выделению  $\text{NH}_3$ . При  $250^\circ$  ОКД с  $n=8$  конденсируется с метилфенильным циклом с выделением 20% дополнительного количества  $\text{NH}_3$ , по отношению к тому, которое должно было бы выделиться в соответствии с приведенной схемой реакции или с количеством  $\text{NH}_3$ , выделяющимся в случае реакции диметильных циклов в растворе. Судя по ИК-спектрам полученного полимера, концентрация NCO-групп в нем довольно высокая.

Таким образом, реакция ОКД с органическими циклосилазанами в растворе в  $\text{CHCl}_3$ , протекает в соответствии с теоретической схемой присоединения силазанового цикла к диолу и конденсации образующейся  $\text{NH}_2$ -группы с  $\text{OH}$ -группой; при этом достигаются максимальные ММ полимеров с регулярной полиблочной структурой. В массе процесс идет с более высокой скоростью, однако побочные реакции понижают ММ и приводят к менее упорядоченной структуре полимера в результате дробления поликарбонатных и силазановых блоков и к появлению уретановых и изоцианатных групп в цепи макромолекул.

Полученные полимеры представляют собой твердые вещества, растворимые в хлорированных углеводородах и в других полярных растворителях и ограниченно растворимые в ароматических углеводородах. При испарении растворителя с подложек из стекла, металла и фторопласта они образуют прозрачные пленки. Температуры стеклования синтезированных полимеров сдвинуты в область низких температур по сравнению с температурой стеклования чистого поликарбоната.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Левин В. Ю., Тебенева Н. А., Котрелев В. Н., Мартыров В. А., Оболонкова Е. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2478.
2. Brewer S. D., Haber C. P. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 11, p. 3888.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова

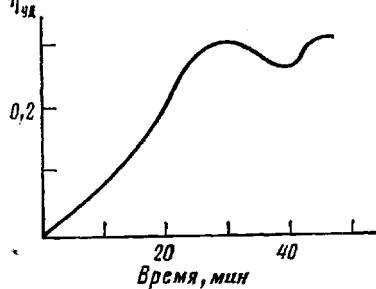
Поступила в редакцию  
17.V.1982

УДК 541.64:547.585

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Хардин А. П., Новаков И. А., Радченко С. С.,  
Брель Н. А., Кузнечиков О. А., Выгодский Я. С.*

В литературе описаны полiamиды (ПА) на основе 1,3-адамантандикарбоновой кислоты, ароматических и алифатических диаминов [1]. Для изучения закономерностей образования, влияния строения исходных ве-



Изменение в процессе синтеза удельной вязкости 1%-ного раствора в  $\text{CHCl}_3$  продукта поликонденсации в массе ОКД ( $n=8$ ) с гексаметилциклогексилизаном

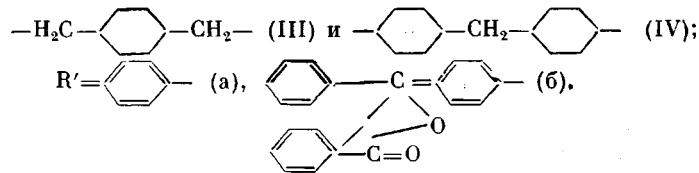
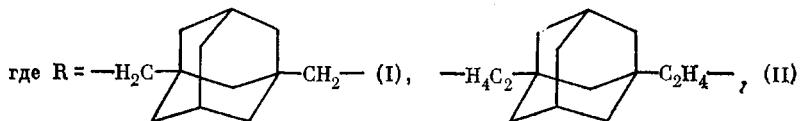
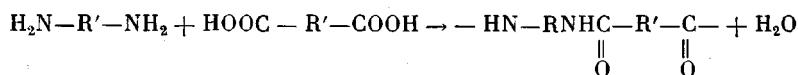
Таблица 1

Влияние природы растворителя на приведенную вязкость растворов полиамидов

Полиамид	Значение $\eta_{\text{пр}}^*$ ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ) при проведении реакции в					
	трикрезоле (190°)	ксиленоле (215°)	трет-бутилфеноле (230°)	алкилфенолах (280°)	N-метил-2-пирролидоне (200°)	дифенилсульфоне (250°)
Iб	0,012	0,022	0,023	0,021	0,019	0,020
IIб	0,026	0,034	0,039	0,021	0,024	0,024
Iа	0,021	0,019	0,019	0,019	0,015	0,035
IIа	0,023	0,024	0,022	0,026	0,022	0,029

\* Здесь и в табл. 2  $\eta_{\text{пр}}$  дана для 0,5-ногого раствора полиамида в трикрезоле при 25°.

ществ на физико-химические свойства ПА в настоящей работе для поликонденсации с алициклическими диаминами — 1,3-бис-(аминометил)адамантаном (I), 1,3-бис-(аминоэтил)адамантаном (II), 1,3-бис-(аминометил)циклогексаном (III), бис-(4-аминоциклогексил)метаном (IV) — были использованы изофталевая (а) и 4',4"-дифенилфталиддикарбоновая (б) кислоты:



Синтез ПА осуществляли высокотемпературной поликонденсацией в растворителе. Концентрация исходных компонентов 0,2–0,6 моль/л, время синтеза 7 ч. В качестве растворителей использовали крезол, ксиленол, трет-бутилфенол, алкилфенол, N-метил-2-пирролидон и дифенилсульфон.

Как показывают данные табл. 1, где полимеры даны в соответствии с обозначениями исходных веществ, природа растворителей незначительно влияет на приведенную вязкость образующихся ПА. Сопоставление полученных данных со степенью гидратации растворителя [2] свидетельствует о том, что в условиях проведения высокотемпературной поликонденсации происходит существенная гидратация выбранных растворителей. Учитывая равновесный характер процессов образования ПА, низкие значения  $\eta_{\text{пр}}$  образующихся ПА могут быть обусловлены наличием воды в реакционной системе.

Таблица 2

## Свойства полиамидов на основе алициклических производных

Полиамид	$\eta_{\text{пр.}}$ , м <sup>3</sup> /кг	$T^*$ размягч., °С	Теплостой- кость по Вика, °С	Твердость по Викер- су **, МПа	Уменьшение мас- сы, % ***		Равновесное водопоглоще- ние при 20°, %
					при 370°	при 400°	
Ia	0,019	230	220	370,4	1,0	1,3	0,34
IIa	0,024	185	150	344,9	2,8	5,6	0,43
IIIa	0,029	190	135	329,3	1,8	3,8	0,43
IVa	0,026	230	—	265,6	1,1	4,1	0,55
V ****	0,029	160	130	223,4	5,6	13,2	0,29
I6	0,022	285	—	327,3	1,5	3,0	0,28
II6	0,034	260	—	287,1	2,8	4,6	0,22
III6	0,039	260	—	308,7	3,1	6,5	0,26
IV6	0,045	270	—	299,9	2,0	6,0	0,29
VI ****	0,088	255	230	202,9	6,5	30,5	3,50
VII ****	0,044	150	140	229,3	5,0	26,0	0,76
VIII ****	0,048	145	115	240,1	3,8	10,0	0,31
IX ****	0,042	135	95	226,4	3,8	21,5	0,38

\* За температуру размягчения принимали точку пересечения касательной к термометрической кривой в области течения полимера (нагрузка 100 г, диаметр штанги 4 мм).

\*\* Нагрузка 0,49 МПа.

\*\*\* ТГА на воздухе, скорость подъема температуры 10 град/мин.

\*\*\*\* Для сравнения.

Примечание. V — полигексаметилизофталамид, VI — полигексаметилендиамид, VII — ПА на основе 1,3-бис-(аминометил)адамантана и адипиновой кислоты, VIII — ПА на основе 1,3-адамантандикарбоновой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина, IX — ПА на основе 1,3-адамантандиуксусной кислоты и 1,6-гексаметилендиамина.

Таблица 3

Изменение  $\eta_{\text{пр.}}$  при гидролизе полиамидов в кислой и щелочной средах

Полиамид	Сохранение $\eta_{\text{пр.}}$ (%) при гидролизе		
	10%-ным раствором КОН (20 ч)	10%-ным раствором $H_2SO_4$ (8 ч)	18%-ным раствором HCl (4 ч)
Ia	100	100	50
IIa	100	100	37
IIIa	100	100	35
IVa	100	100	60
V	100	100	36
VI	52	49	0
VII	81	82	0
VIII	100	100	52
IX	100	94	27

Свойства ПА приведены в табл. 2, из которой видно, что синтезированные полимеры характеризуются более высокой тепло- и термостойкостью, чем ПА на основе 1,6-гексаметилендиамина, 1,3-адамантандикарбоновой и адипиновой кислот. Адамантансодержащие ПА на основе дипримидов с более короткой алифатической цепью обладают более высокой теплостойкостью. ПА на основе диаминов ряда адамантана размягчаются при более высоких температурах, чем ПА на основе диаминов ряда циклогексана (табл. 2). Карбовая фталидная группа придает ПА повышенную теплостойкость.

Полученные ПА являются аморфными и растворимыми в N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортиамиде, трикрезоле и в серной кислоте. Твердость по Викерсу синтезированных ПА составляет 287,1—

370,4 МПа, что существенно превышает соответствующие величины для алифатических ПА.

Нами была изучена гидролитическая устойчивость ПА на основе алициклических производных в гетерогенных условиях. Гидролиз ПА проводили 10%-ными растворами  $H_2SO_4$  и KOH при 80° и 18%-ным раствором соляной кислоты при кипячении. Гидролитическую устойчивость оценивали по относительному изменению вязкости растворов ПА. Как видно из данных табл. 3, синтезированные ПА более устойчивы к гидролизу в основной среде и наиболее интенсивно гидролизуются раствором соляной кислоты. В ряду выбранных нами полимеров наименьшей гидролитической устойчивостью обладает ПА на основе адипиновой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина, наибольшей — ПА на основе алициклических диаминов и изофталевой кислоты.

Адамантансодержащие ПА на основе диаминов и дикарбоновых кислот с более короткой алифатической цепью (Ia и Ib, а также VII и VIII), более устойчивы, что, вероятно, связано с затрудненной диффузией реагента к реакционному центру из-за значительных стерических препятствий, создаваемых объемными адамантиленовыми группами. Таким образом, введение алициклических фрагментов в состав полиамидов способствует повышению их гидролитической устойчивости.

**Исходные соединения.** Синтез и очистку диаминов ряда адамантана осуществляли по описанному методу [3]. 1,4-Бис-(аминометил)циклогексан и бис-(4-аминоциклогексил)метан получали по методу [4]. 4',4"-Дифенилфталидикарбоновую и изофталевую кислоты очищали перекристаллизацией из метанола; температуры их плавления равны 314° и 345–347° соответственно, что согласуется с лит. данными [4].

**Синтез полiamидов.** В четырехгорлый реактор, снабженный термометром и устройством для ввода инертного газа, загружали 3,71 г (0,017 моля) 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана, 6,25 г (0,017 моля) 4',4"-дифенилфталидикарбоновой кислоты и 27,9 мл трикрезола. Постепенно поднимали температуру до 190° и выдерживали при этой температуре в течение 7 ч. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси в ацетон, отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 80–90°. Выход полимера 98%,  $\eta_{sp}=0,026 \text{ м}^3/\text{кг}$  (0,5 г в 100 мл трикрезола, 25°).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Flavell W., Nodarblanco A. Пат. 1194481 (Великобритания).—Опубл. в РЖХим, 1971, 4C342П.
2. Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Радченко С. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 678.
3. Королев Б. А., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1632.
4. Стилл Д., Кемпбелл Т. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976, с. 421.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.V.1982

Волгоградский политехнический  
институт