

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ ЗВЕНА И СВОЙСТВАМИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

Температуры плавления описанных в литературе гетероцепных полиамидов из дикарбоновых кислот или аминокислот с четным числом метиленовых групп приведены в табл. 1. В этой же таблице приведены данные о количестве амидных групп в цепи макромолекулы в молярных процентах.

Таблица 1

Температуры плавления четных полиамидов (1)

Полиамид	Формула	Содерж. амидн. групп в мол. %	Т. пл. в °С	
			найд.	выч. по уравн. (1)
Политетраметиленади- пинамид	$[-NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CO-]_x$	25,00	280	285
Полигексаметиленди- пинамид	$[-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-]_x$	20,00	250	250
Политетраметиленсубе- ринамид	$[-NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_6CO-]_x$	20,00	250	250
Политетраметиленсеба- цинамид	$[-NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_8CO-]_x$	16,66	232	226
Поли-7-энантоамид	$[-NH(CH_2)_6CO-]_x$	16,66	223	226
Полиоктаметиленадипин- амид	$[-NH(CH_2)_8NHCO(CH_2)_4CO-]_x$	16,66	235	226
Полигексаметиленсубе- ринамид	$[-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_6CO-]_x$	16,66	225	226
Полигексаметиленсеба- цинамид	$[-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO-]_x$	14,28	210	210
Полиоктаметиленсубе- ринамид	$[-NH(CH_2)_8NHCO(CH_2)_6CO-]_x$	14,28	202	210
Поли-9-пеларгонамид	$[-NH(CH_2)_8CO-]_x$	12,50	195	197
Полиоктаметиленсеба- цинамид	$[-NH(CH_2)_8NHCO(CH_2)_8CO-]_x$	12,50	197	197
Полидекаметиленсеба- цинамид	$[-NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_4CO-]_x$	11,11	194	187
Поли-11-ундеканамид	$[-NH(CH_2)_{10}CO-]_x$	10,00	180	180
Поли-17-маргаринамид	$[-NH(CH_2)_{16}CO-]_x$	6,25	150	153

Оказалось, что если изобразить графически зависимость температур плавления этих полиамидов от содержания амидных групп, то получается прямая линия, изображенная на рис. 1.

Эта прямая линия описывается уравнением

$$y = 7x + 110, \quad (1)$$

где y — температура плавления в °С; x — количество амидных групп (водородных связей) в звене в мол. % по отношению к метиленовым группам.

Остановимся на некоторых следствиях, вытекающих из предложенного уравнения.

При $x = 0$ $y = 110^\circ$, и график пересекает ось в точке, отвечающей температуре плавления полиэтилена, т. е. полиметиленовой цепи, не содержащей амидных групп.

При $x = 1$ $y = 117^\circ$. Следовательно, увеличение количества амидных групп на 1 мол. % приводит к повышению температуры плавления полиамида на 7° .

При $x = 100$ $y = 810^\circ$, т. е. для полиамида, имеющего строение полидиметиленоксамида — $\text{COCONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ —, температура плавления лежит так высоко, что это соединение разложится задолго до того, как достигнет температуры плавления.

В более общем виде уравнение (1) можно представить так:

$$y = 7z + 110,$$

где $z = kx$ учитывает возможность того, что не все амидные группы связаны водородными связями.

Интересной особенностью найденной нами закономерности является то, что температура плавления полиамидов не зависит от распределения метиленовых групп и амидных групп в составе звена

макромолекулы, а лишь от соотношения их друг с другом, как это можно видеть из данных табл. 2, где приведены примеры, иллюстрирующие указанную зависимость.

Таблица 2

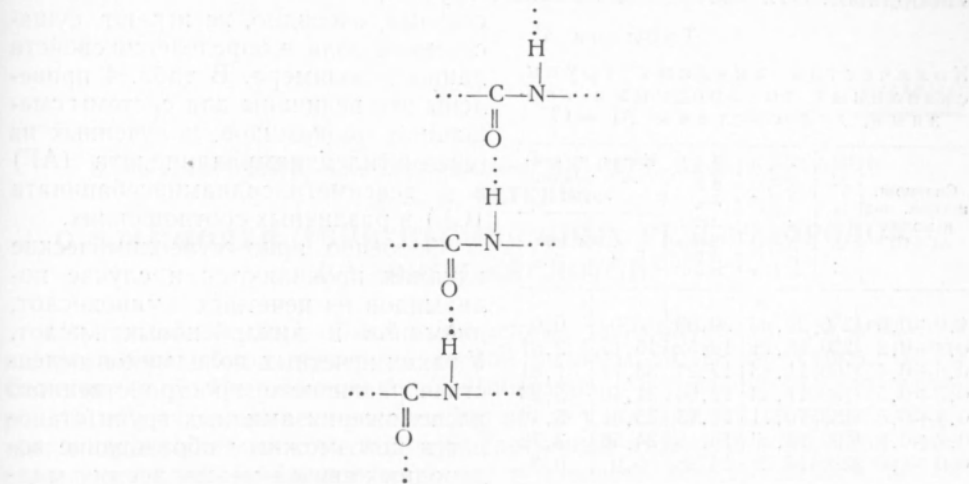
Температуры плавления полиамидов различного строения⁽¹⁾

Полиамид	Формула	Содерж. амидн. групп в мол. %	Т. пл. в $^\circ\text{C}$
Поли-9-пеларгонамид	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-]_x$	12,50	195
Полиоктаметиленсеба- цинамид	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x$	12,50	197
Поли-7-эпантамид	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-]_x$	16,66	223
Полигексаметиленсубе- ринамид	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_x$	16,66	225
Полигексаметиленадипи- намид	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$	20,00	250
Политетраметиленсубе- ринамид	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_x$	20,00	250

На основании изложенного все алифатические полиамиды с прямой цепью можно рассматривать как сополимеры этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ и изоциановой кислоты $\text{H} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$, что в общем виде можно изобразить формулой $(\text{CH}_2 = \text{CH}_2)(\text{CO} = \text{NH})_n$. Взаимное расположение этих компонентов не влияет на температуру плавления, как это видно при сравнении полиамидов из ω -аминокислот и дикарбоновых кислот с диаминами. Если отношение $\frac{[\text{CO} = \text{NH}]}{[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]} = \frac{50m}{n}$, или молярный процент амидных групп, будет одинаково, то и температуры плавления будут равны, как это видно из данных табл. 2.

Таким образом, амидные связи представляют как бы сшивки между цепями различных макромолекул, затрудняющие их отделение друг от друга и вынуждающие затрачивать на их разрыв значительное количество тепловой энергии, что и выражается в повышении температуры плавления пропорционально количеству амидных групп.

Несомненно, что важным является не наличие амидных групп как таковых, а их способность вступать во взаимодействие друг с другом с образованием водородных связей по схеме



благодаря чему возникает сетка водородных связей между отдельными макромолекулами. Эти связи располагаются в одной плоскости под некоторым углом к оси макромолекулы.

Хорошее совпадение найденных и вычисленных количеств амидных групп для ряда полиамидов, приведенное в табл. 3, показывает, что в этих полиамидах все амидные группы одних макромолекул связаны водородными связями с амидными группами соседних макромолекул полиамида.

Таблица 3

Найденные и вычисленные количества амидных групп в некоторых полиамидах

Полиамид	Т. пл. в °С	Содерж. амидных групп в мол. %		Полиамид	Т. пл. в °С	Содерж. амидных групп в мол. %	
		найд. по т. пл.	выч. из эмпирич. форм.			найд. по т. пл.	выч. из эмпирич. форм.
Поли-17-маргаринамид . .	150	5,71	6,24	Полигексаметиленсуберинамид . .	225	16,43	16,66
Поли-11-ундеканамид . .	180	10,00	10,00	Поли-7-энантоамид	223	16,14	16,66
Полиоктаметиленсебацинамид	197	12,43	12,50	Политетраметиленсуберинамид . .	250	20,00	20,00
Поли-9-пеларгонамид . .	195	12,14	12,50	Полигексаметиленадипинамид	250	20,00	20,00
Полигексаметиленсебацинамид . .	210	14,28	14,28				

Возможность образования водородных связей определяется в первую очередь стереохимией макромолекул. Так, в случае смешанных полиамидов, полученных даже из четных диаминов и четных дикарбоновых кислот, уже не все амидные группы могут образовывать водородные связи, и это отражается на их температурах плавления. Поэтому в случае смешанных полиамидов необходимо уже различать количество амидных групп и количество водородных связей, так как они не совпадают и первое всегда превышает второе.

Пользуясь температурой плавления, найденной экспериментально, можно вычислить количество водородных связей и, сравнив его с количеством амидных групп, определить, какой процент последних является свободным. Эти свободные амидные группы, не связанные водородными

Таблица 4

Количество амидных групп, связанных водородными связями, для системы АГ + СГ

Соотнош. исходн. в-в в молях АГ+СГ	Т. пл. в °С	Колич. водородн. связей в мол. %	Колич. амидн. связей в мол. %	Колич. не связан. амидн. групп	
				в %	в мол. %
1,0+0,0	250	20,00	20,00	0,0	0,0
0,8+0,2	220	15,71	18,52	15,17	2,81
0,6+0,4	190	11,43	17,24	33,71	1,81
0,5+0,5	190	11,43	16,66	31,40	5,23
0,4+0,6	185	10,71	16,13	33,61	5,42
0,2+0,8	190	11,43	15,15	24,56	3,72
0,0+1,0	210	14,28	14,28	0,0	0,0

связями, очевидно, не играют существенной роли в определении свойств данного полимера. В табл. 4 приведены эти величины для системы смешанных полиамидов, полученных из гексаметилендиаминадипината (АГ) и гексаметилендиаминсебацината (СГ) в различных соотношениях.

Особенно ярко стереохимические влияния проявляются в случае полиамидов из нечетных аминокислот, диаминов и дикарбоновых кислот. У таких нечетных полиамидов вследствие различного пространственного расположения амидных групп становится невозможным образование водородных связей между всеми амидными группами. Количество амидных

групп, связанных водородными связями, падает и достигает приблизительно 50% у полиамидов из нечетных диаминов и нечетных дикарбоновых кислот (табл. 5, №№ 1 и 2) и 75% у полиамидов из нечетных аминокислот или из нечетных кислот и четных диаминов, а также из четных кислот и нечетных диаминов (табл. 5, №№ 3, 4 и 5).

Таблица 5

Найденные и вычисленные температуры плавления полиамидов с нечетными звеньями (1)

№№ пп.	Формула полиамида	Т. пл. в °С		Колич. амидн. групп выч. по структур. амидн. групп	Колич. водородн. связей в мол. %	Колич. амидн. групп, связанных водородн. связями, в %
		найд. экспериментально	выч. по колич. амидн. групп			
1	$[-NH(CH_2)_5NHCO(CH_2)_6CO-]_x$	183	250	20,00	10,43	50,21
2	$[-NH(CH_2)_5NHCO(CH_2)_8CO-]_x$	163	197	12,50	7,57	49,22
3	$[-NH(CH_2)_5CO-]_x$	215	250	20,00	15,00	75,00
4	$[-NH(CH_2)_5NHCO(CH_2)_4CO-]_x$	223	265	22,22	16,14	72,63
5	$[-NH(CH_2)_5NHCO(CH_2)_6CO-]_x$	202	237	18,18	13,14	72,27
6	$[-NH(CH_2)_5NHCO(CH_2)_{10}CO-]_x$	167	170	8,69	8,14	93,67
7	$[-NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_{11}CO-]_x$	172	176	9,52	8,86	93,06

Во всех группах нечетных полиамидов отмечается, что с увеличением длины звена увеличивается количество амидных групп, связанных водородными связями, и разница между найденной и вычисленной температурой плавления уменьшается с ростом длины звена (табл. 5, №№ 6 и 7).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, I, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 449, 450.