Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ХИМИЯ

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

О СВОЙСТВАХ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Совместная полимеризация двух мономеров приводит к получению сополимеров, обладающих рядом новых свойств. В этой области имеется значительное количество как теоретических, так и прикладных работ. По совместной же поликонденсации смеси двух полимерообразующих исходных веществ имеются лишь отдельные исследования, приведшие к получению нескольких образцов сополимеров — смешанных полиамидов ([1], [2]).

С целью изучения сополимеров, получаемых путем совместной поликонденсации нескольких исходных мономеров, мы получили смешанные полиамиды, исходя из следующих исходных продуктов: адипиновой (А), азелаиновой (Аз), себациновой (С), пробковой (П), янтарной (Я), глутаровой (Гл), пимелиновой (Пм), ω-аминоэнантовой (Эк), ω-аминопеларгоновой (Пк) и ω-аминоундекановой (Ук) кислот, ε-капролактама (Кл), гексаметилендиамина (Г), 2,4-толуилендиамина (Т), *о*-фенилендиамина (Фо), *п*-фенилендиамина (Фп) и м-фенилендиамина (Фм), взятых в различных бинарных комбинациях, и исследовали свойства полученных продуктов. В табл. 1 приведены температуры плавления полученных сополимеров.

Реакция поликонденсации проводилась при нагревании исходных веществ в токе азота при температуре выше точки плавления образующегося продукта, как это было ранее описано ([3]). В результате этой реакции образуются сополимеры, имеющие то же соотношение исходных веществ, что в исходной реакционной смеси. В условиях проведения реакции не может образоваться смесь различных полимеров, так как даже при нагревании смеси двух полиамидов в расплавленном состоянии имеет место образование сополимера, как это было показано нами ранее на ряде примеров ([4]).

Реакция образования таких сополимерных полиамидов, которые мы будем называть «смешанными полиамидами», в отличие от «однородных полиамидов», получаемых из одного исходного мономера, подчиняется принципиально иным закономерностям, чем реакция сополимеризации винильных мономеров. Основное отличие состоит в том, что сополимеризация винильных мономеров приводит к образованию сополимеров, строение и состав молекул которых определяются кинетическими факторами, т. е. скоростью реакции отдельных мономеров и их активностью, а в случае образования смешанных полиамидов строение и состав сополимера определяются только термодинамическими факторами, т. е. состоянием равновесия процесса в данных условиях, что в конечном итоге зависит от соотношения исходных веществ, а не от их реакционной способности.

Интересной особенностью образующихся продуктов является зависимость температур плавления смешанных полиамидов от их состава, как это видно на рис. 1, где представлено изменение температур плавления

Таблица 1

Температуры плавления смешанных полиамидов в °С

№ № по порядку	Исходные вещества	Соотношения исходных веществ в мол. долях					
		1,0/0,0	0,8/0,2	0,6/0,4	0,4/0,6	0,2/0,8	0,0/1,0
1	АГ/ПмГ	250—252	244—246	221—222	200—202	204—206	220—225
2	АГ/ПГ	250—252	230—237	210—215	197—203	210—213	225—227
3	АГ/АзГ	250—252	220—230	205—208	178—180	190—195	205—208
4	АГ/СГ	250—252	220—227	190—197	185—186	190—195	210—212
5	АГ/ЯГ	250—252	232—239	210—215	200—207	200—205	210—212
6	АГ/ГлГ	250—252	240—241	220—222	200—202	220—221	240—241
7	АГ/Кл	250—252	220—225	190—196	170—177	165—173	215—217
8	АГ/Эк	250—252	236—237	208—210	173—175	185—186	225—230
9	АГ/Пк	250—252	232—236	206—209	170—173	161—165	203—206
10	АГ/Ук	250—252	235—236	210—220	170—175	150—158	183—185
11	АГ/АТ	250—252	190—195	130—133	128—130	150—153	175—176
12	АГ/АФп	250—252	225—233	185—195	136—142	125—133	260—263
13	АГ/АФо	250—252	205—215	150—160	115—125	90—105	105—110
14	АГ/АФм	250—252	200—210	170—178	135—142	133—140	253—259
15	АГ/СФм	250—252	170—175	110—115	115—120	125—130	145—150
16	АзГ/ГлГ	205—208	199—200	176—178	188—189	214—215	240—241
17	АзГ/ПмГ	205—208	197—199	186—188	191—192	205—209	220—225
18	АзГ/СГ	205—208	195—198	180—185	170—175	190—195	210—212
19	АзГ/Кл	205—208	180—187	148—155	120—125	135—140	215—217
20	АзГ/Эк	205—208	200—202	180—182	190—192	204—206	225—230
21	АзГ/Пк	205—208	192—195	171—173	157—160	173—176	203—206
22	АзГ/Ук	205—208	195—197	160—162	138—140	142—149	183—185
23	СГ/ГлГ	210—212	202—205	195—197	180—183	185—187	240—241
24	СГ/ПмГ	210—212	205—208	193—195	188—189	203—205	220—225
25	СГ/СФм	210—212	150—160	110—115	90—100	85—98	145—150
26	СГ/Кл	210—212	195—200	178—185	160—165	153—158	215—217
27	СГ/Эк	210—212	208—210	182—185	167—169	192—195	225—230
28	СГ/Пк	210—212	195—197	180—187	165—166	160—163	203—206
29	СГ/Ук	210—212	200—205	180—183	150—159	145—148	183—185
30	Кл/Эк	215—217	188—190	158—160	173—176	200—206	225—230
31	Кл/Пк	215—217	175—180	130—135	150—155	176—182	203—206

некоторых из исследованных систем в зависимости от соотношения исходных веществ, т. е. от состава сополимера (цифры при кривых соответствуют номерам систем в табл. 1). На всех кривых бросается в глаза наличие минимума, положение которого несколько изменяется в зависимости от природы исходных веществ.

В случае смешанных полиамидов, полученных из двух дикарбоновых кислот и гексаметилендиамина, минимум в большинстве случаев приходится на продукты, содержащие 0,6 моля дикарбоновой кислоты с более длинной цепью. Сравнивая различные системы этого типа, можно заметить, что положение минимума тем ниже, чем больше длина дикарбоновой кислоты. Однако это правило справедливо лишь для дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле. В случае кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле минимум нередко опускается ниже, чем у более длинных дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода. Системы, содержащие нечетную дикарбоновую кислоту, отличаются также тем, что минимум приходится на продукты, содержащие 0,6 моля нечетной дикарбоновой кислоты, даже в том случае, если вторая кислота является четной и содержит большее число атомов углерода в молекуле.

В системах, содержащих, наряду с солью дикарбоновой кислоты, еще и аминокислоту, минимум температур плавления приходится на продукты, содержащие 0,6—0,8 моля аминокарбоновой кислоты, и лишь системы АзГ/Эк и Кл/Эк имеют минимум при содержании 0,4 моля аминоэнан-

товой кислоты. Повидимому, то обстоятельство, что второй компонент является нечетным, играет в данном случае решающую роль. В системах, содержащих ароматические диамины, минимум температур плавления приходится в большинстве случаев на продукты, содержащие 0,6—0,8 моля ароматического диамина.

Смешанные полиамиды представляют собой твердые, рогообразные, по большей части очень прочные механически продукты, которые хорошо растворяются в крезоле, феноле, крепких соляной, серной, азотной, муравьиной кислотах, хлоральгидрате и формамиде. Некоторые из них растворяются при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве. Спиртовые растворы при охлаждении желатинируются, превращаясь

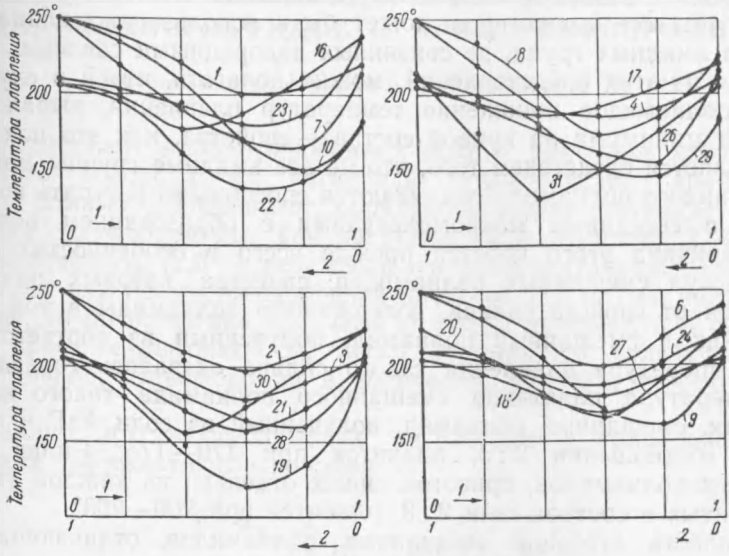


Рис. 1

в твердые гели. Эти гели простым нагреванием можно опять превратить в раствор.

Смешанные полиамиды, содержащие в своем составе ароматические диамины, растворяются только в первой группе растворителей, в то время как смешанные полиамиды, полученные из гексаметилендиамина без добавки ароматических диаминов, представляют собой продукты со значительно лучшей растворимостью. Изменение растворимости в каждой системе происходит в соответствии с понижением температуры плавления, т. е. наибольшей растворимостью отличаются наиболее низкоплавкие продукты. Это правило не соблюдается в большинстве случаев, если сравнивать друг с другом различные системы, так как индивидуальные особенности каждой из них часто в корне меняют свойства системы. При сравнении различных систем следует отметить, что введение ароматического диамина в состав полиамида приводит к понижению растворимости, в то время как введение дикарбоновых кислот или аминокислот с нечетным числом метиленовых групп в молекуле дает лучше растворимые продукты.

Последнее наблюдение находится в соответствии с ранее отмеченной нами связью между количеством амидных групп, связанных водородными связями, и температурой плавления полиамидов ([5]). Как мы показали, связь между температурой плавления полиамидов из дикарбоновых кислот и диаминов, имеющих четное число метиленовых групп в молекуле, и количеством амидных групп, находящихся в цепи макромолекулы, выражается уравнением $y = 7x + 110$, где y — температура плавле-

ния полимида; x — содержание амидных групп в процентах по отношению к метиленовым группам, входящим в состав звена макромолекулы. Это уравнение оказалось неприложимым к полиамидам, содержащим в составе макромолекулы дикарбоновые кислоты или диамины с нечетным числом метиленовых групп в молекуле, что можно объяснить тем, что у таких полиамидов на все амидные группы способны по чисто стереохимическим причинам образовать водородные связи с амидными группами соседних макромолекул. Поэтому часть амидных групп остается свободной и не связанной водородными связями, что выражается в понижении температуры плавления таких полиамидов по сравнению с полиамидами, имеющими такое же содержание амидных групп в звене, но состоящими из четных компонентов. Понижение температуры плавления таких «нечетных» полиамидов может быть использовано для определения числа амидных групп, не связанных водородными связями.

Исходя из этих представлений, можно полагать, что и в случае смешанных полиамидов понижение температур плавления, выражающееся в наличии минимума на кривой состав — свойства, как это показано на рис. 1, является следствием того, что не все амидные группы макромолекул смешанного полиамида оказываются способными вступать во взаимодействие с соседними макромолекулами с образованием водородных связей. Причина этого кроется прежде всего в особенностях строения макромолекул смешанных полиамидов, свойства которых значительно отличаются от свойств сплава, содержащего полиамиды в той же пропорции, как и смешанный полиамид, полученный из соответствующих солей. Температура плавления такого сплава оказалась гораздо выше, чем температура плавления смешанного полиамида такого же состава ([4]). Так, смешанный полиамид, полученный из соли АзГ и соли СГ, взятых в соотношении 2 : 3, плавится при 170—175°. Сплав готовых однородных полиамидов, приготовленных отдельно из каждой указанной соли и взятых в соотношении 2 : 3, плавится при 200—203°.

Особенность строения смешанных полиамидов, отличающая их от сплава однородных полиамидов, заключается в нерегулярности строения самих макромолекул, что препятствует образованию водородных связей всеми амидными группами каждой из макромолекул. Эта нерегулярность особенно ярко выражена в случае указанного соотношения исходных веществ, и этим объясняется тот факт, что минимум температур плавления у смешанных полиамидов лежит при этом соотношении или недалеко от него. В случае систем, содержащих в своем составе аминокислоты или нечетные дикарбоновые кислоты, картина в общем остается той же.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
5 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. E. Catlin, E. F. Czerwin, R. H. Willey, J. Polymer. Sci., 2, 412 (1947). [2] F. Stastny, Kunststoffe, 40, 273 (1950). [3] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163. [4] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, 97, 675 (1954). [5] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, 97, 261 (1954).