Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ХИМИЯ

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

О МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДАХ

Ранее нами были описаны системы смешанных полиамидов, полученные из двух полиамидообразующих компонентов ([1, 2]). Исследование свойств полученных сополимеров показало, что с изменением количественного соотношения компонентов свойства получаемых продуктов сильно изменяются. Кривая изменения температур плавления исследованных бинарных систем всегда имеет минимум, обычно лежащий при содержании 0,6—0,8 моля одного из компонентов.

Для выяснения влияния количественного и качественного состава смешанных полиамидов на их свойства нами были получены и исследованы полиамиды из различных тройных сочетаний следующих исходных продуктов: солей гексаметилендиамина с адипиновой (АГ), азелаиновой (АзГ) и себациновой (СГ) кислотами, ε-капролактама (Кл), а также ω-аминоэнантовой (Эк), ω-аминопеларгоновой (Пк) и ω-аминоундекановой (Ук) кислот. Был также получен ряд смешанных полиамидов из

Таблица 1

Изменение температур плавления смешанных полиамидов, полученных из солей гексаметилендиамина с дикарбоновыми кислотами в зависимости от соотношения исходных веществ (здесь и в табл. 2 над чертой — температуры плавления полученных продуктов в °С, под чертой — весовые проценты исходных веществ)

АГ — АзГ — СГ	АГ — АзГ — СГ	АГ—АзГ—Кл	АГ — АзГ — Кл	АзГ—СГ—Кл	АГ—СГ—Кл	АГ — АзГ — СГ — Кл
200—204	170—174	175—178	150—155	158—162	160—165	120—125
60; 20; 20	17,3; 30,2; 52,5	60; 20; 20	11,7; 68,0; 20,3	20 60; 20	40; 40; 20	26,3; 30,4; 31,9; 11,4
172—176	175—179	145—148	142—147	145—148	145—148	140—144
40 20; 40	35,8; 10,2; 54,0	40; 40; 20	21,9; 63,7; 14,4	40; 40 20	40; 20; 40	20,1; 46,6; 24,4; 8,9
175—179	165—170	140—144	142—147	145—149	145—150	140—143
20; 20; 60	8,6; 49,8; 41,6	20; 60; 20	26,6; 61,8; 11,6	60; 20 20	20; 40; 40	18,5; 42,9; 20,4; 18,2
190—195	155—161	165—169	150—155	115—118	155—160	145—150
50; 40; 10	17,5; 50,7; 31,8	50; 10 40	31,1; 60,1; 8,8	10; 50 40	25; 25; 50	31,3; 36,0; 19,0; 13,7
165—174	165—170	130—133	168—172	130—134	160—164	130—134
30; 40; 30	36,3; 52,7; 11,0	30; 30 40	39,0; 56,7; 4,3	30; 30; 40	20; 20; 60	17,1; 39,7; 20,8; 22,4
162—166	165—167	137—140	180—190	110—113	165—170	148—150
30; 60; 10	29,6; 34,5; 35,9	10; 50; 40	69,8; 0; 30,2	50; 10; 40	15; 15; 70	29,3; 33,9; 17,8; 19,0
170—174	165—167	158—162	165—170	120—125		110—115
20; 60; 20	33,(3); 33,(3); 33,(3)	30; 10; 60	63,4; 14,7; 21,9	10; 30; 60		19,6; 22,7; 23,8; 33,9
158—161	180—184	155—158	155—160	140—144		110—115
25; 50; 2 5	46,1; 42,8; 11,1	20; 20; 60	58,0 26,9; 15,1	20; 20; 60		25; 25; 25; 25
180—183	175—178	140—143	155—155	115—119		125—130
10; 60; 30	45,8; 31,9; 22,3	25; 25 50	53,5; 37,2; 9,3	25; 25; 50		16,7; 19,4; 20,3; 44,3
190—193	180—184	150—154	150—155	140—143		145—152
10; 80; 10	45,3; 10,6; 44,1	10; 30; 60	49,6; 46,0; 4,4	30; 10; 60		25,6; 14,6; 15,5; 44,3
170—175		175—178	185—195	170—174		
45,5; 21,2; 33,5		10; 10; 80	46,3; 53,7; 0	10; 10; 80		

Таблица 2

Температуры плавления смешанных полиамидов, содержащих остатки ω-аминокислот

АГ—АзГ—Эк	АГ—СГ—Эк	СГ—АзГ—Эк	АГ—Кл—Эк	СГ—Кл—Эк	АГ—Кл—Пк	СГ—АзГ—Ук	АГ—Кл—Ук
198—201 60; 20; 20	200—203 60; 20; 20	182—184 60; 20; 20	182—183 60; 20; 20	154—156 60; 20; 20	187—193 60; 20; 20	185—187 60; 20; 20	185—187 60; 20; 20
174—179 40; 40; 20	178—180 40; 40; 20	165—166 40; 40 20	152—153 40; 40; 20	135—137 40; 40; 20	163—169 40; 20; 40	167—169 40; 20; 40	147—158 40; 20; 40
162—168 20; 60; 20	174—175 20; 60; 20	171—173 20; 60; 20	159—160 20; 60; 20	150—152 20; 60; 20	153—169 20; 20; 60	178—180 20; 20; 60	139—160 20; 20; 60
178—180 50; 10; 40	181—182 50; 10; 40	172—174 50; 10; 10	170—173 50; 10; 40	145—147 50; 10; 40	171—175 50; 40; 10	166—168 50; 40; 10	166—167 50; 40; 10
164—166 30; 30; 40	147—154 30; 30; 40	176—178 30; 30; 40	135—137 30; 30; 40	140—142 30; 30; 40	138—153 30; 40; 30	146—148 30; 40; 30	134—155 30; 40; 30
180—182 10; 50; 40	153—170 10; 50. 40	186—188 10; 50; 40	128—135 10; 50; 40	138—140 10; 50; 40	138—153 25; 25; 50	146—148 10; 50; 40	126—131 25; 25; 50
184—186 25; 25; 50	161—162 25; 25; 50	191—192 30; 10; 60	177—180 30; 10; 60	175—177 30; 10; 60	133—146 10; 40; 50	125—133 25; 25; 50	142—144 10; 40; 50
165—178 30; 10; 60	171—174 30; 10; 60	190—192 20; 20 60	173—175 20; 20; 60	171—173 20; 20; 60	148—153 25; 50; 25	145—151 30; 10; 60	142—144 25; 50; 25
189—191 20; 10; 60	180—181 20. 20. 60	194—196 10; 30; 60	168—170 10; 30; 60	163—166 10; 30; 60	160—163 30; 60; 10	141—148 20; 20; 60	168—173 30; 60; 10
194—196 10; 30; 60	187—188 10. 30. 60	206—210 10; 10. 80	154—156 25; 25; 50	149—152 25; 25; 50	160—163 20; 60; 20	139—145 10; 30; 60	156—159 20; 60; 20
209—210 10; 10; 80	202—203 10. 10; 80	186—187 25; 25; 50	147—150 35; 35; 30	125—130 35; 35; 30	160—163 10; 60; 30	168—170 10; 10; 80	168—180 10; 60; 30
	171—175 35· 35; 30	170—172 35; 35; 30	149—151 25; 50; 25	145—147 25; 50; 25	173—177 10; 80; 10		182—187 10; 80; 10

следующих 4 исходных компонентов: солей гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой и себациновой кислотами и ε-капролактама.

Температуры плавления полученных сополимеров приведены в табл. 1 и 2. Условия проведения реакции поликонденсации, а также методика определения температур плавления продуктов были описаны ранее (2).

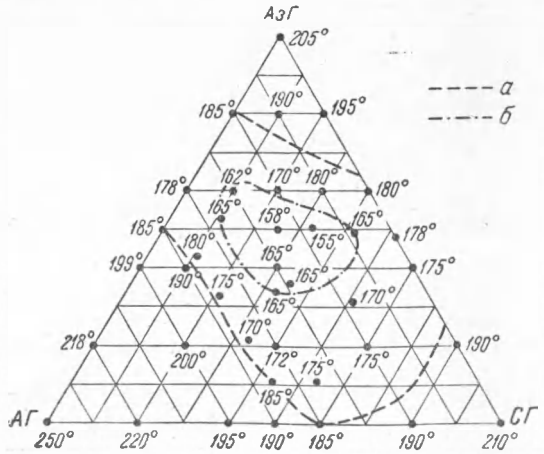

Рис. 1. *а* — продукты с т. пл. 185°; *б*—т. пл. 165°

Исследованная нами система АГ — СГ — Кл была подробно изучена Кэтлиным, Сервиным и Уилеем (3). Наши данные для этой системы совпали с результатами этих авторов.

Полученные нами смешанные полиамиды представляют собой твердые белые роговидные продукты, механически достаточно прочные. Молекулярный вес их, определенный по вязкости крезольных растворов составляет от 15 000 до 17 000. В расплавленном состоянии все они легко вытягиваются в нити, способные к холодной вытяжке. Хорошо растворяются в феноле, крезоле, крепких минеральных кислотах и других обычных для полиамидов растворителях (1). Некоторые

довольно хорошо растворяются в спиртах, в метилцеллозольве и дают пленки из растворов.

Растворимость полиамидов, полученных из 3 или 4 исходных веществ, сильно изменяется в зависимости от состава и, как правило, бывает больше, чем растворимость бинарных полиамидов. Это, очевидно, связано с тем, что в таких системах вследствие еще большей неоднородности вдоль макромолекулы возможность образования водородных связей оказывается меньше, чем в двойных.

Обычно для каждой данной системы увеличение растворимости совпадает с понижением температуры плавления продуктов. Однако сравнение температур плавления сополимеров различного качественного состава дает возможность лишь приблизительно судить об относительной склонности их к растворению. Очевидно здесь, как и в бинарных системах, большую роль играет природа исходных компонентов.

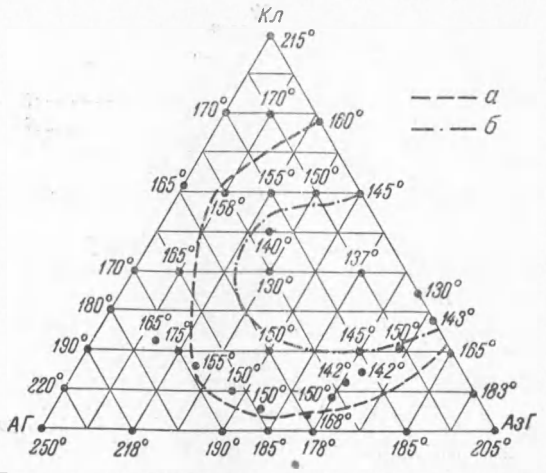

Рис. 2. *а* — продукты с т. пл. 160°; *б* — т. пл. 145°

На рис. 1—4 приведены диаграммы, показывающие изменение температур плавления полиамидов тройных систем АГ — АзГ — СГ, АГ — АзГ — Кл, СГ — АзГ — Ук и СГ — Кл — Эк в зависимости от состава. Легко заметить, что полиамиды с наименьшими температурами плавления лежат ближе к серединам треугольников, т. е. содержат примерно близкие количественные соотношения исходных веществ. При преобладании же в полиамиде одного какого-либо компонента наблюдается повышение температур плавления (участки диаграмм, лежащие в углах треугольников).

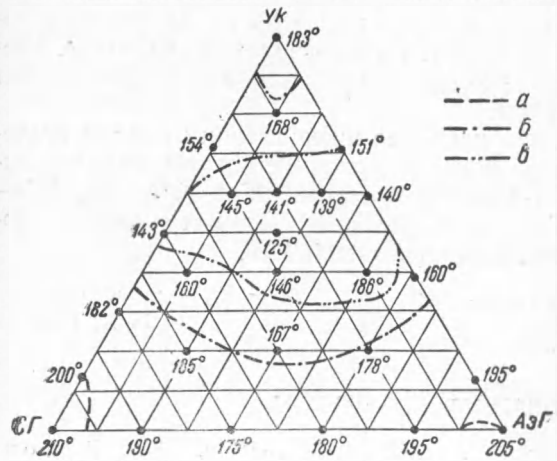

Рис. 3. *а* — продукты с т. пл. 200°; *б* — т. пл. 170°; *в* — т. пл. 150°

Области диаграммы, ограниченные изотермами точек плавления, сдвинуты, как правило, в сторону нечетных компонентов и компонентов с бóльшим числом метиленовых групп в молекуле.

Так, в системе образованной из солей гексаметилендиамина с тремя дикарбоновыми кислотами (рис. 1), наблюдается центральное расположение изотерм с небольшим сдвигом в сторону АзГ и СГ, т. е. компонентов с большей длиной молекулы. В системе же АГ — АзГ — Кл (рис. 2) изотермы сильно сдвинуты к стороне АзГ — Кл. Рис. 3 (система СГ — АзГ — Ук) дает опять достаточно равномерное расположение изотерм, несколько деформированных в сторону азелаиновой кислоты. Изотермы же на диаграмме системы СГ — Кл — Эк (рис. 4) явно сдвинуты в сторону ε-капролактама.

Эти сдвиги изотерм отражают то обстоятельство, что смешанные полиамиды, имеющие низкие температуры плавления, содержат большое количество компонентов с большей длиной цепи, а также, что особенно важно, компонентов с нечетным числом метиленовых групп в молекуле. Наличие компонентов такого строения приводит к уменьшению количества водородных связей в полимере как вследствие уменьшения относительного содержания амидных групп, так и благодаря такому пространственному расположению их, которое делает невозможным образование максимума водородных связей.

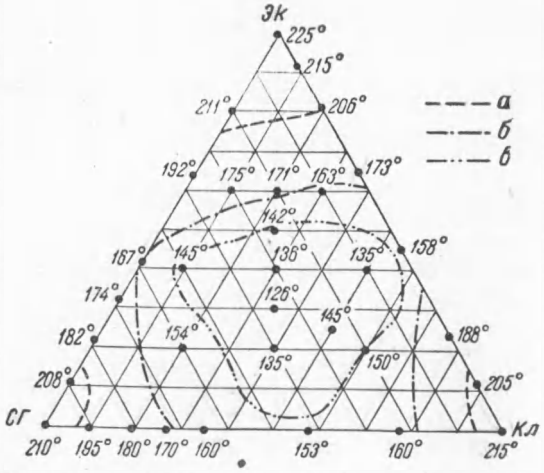

Рис. 4. *а* — продукты с т. пл. 200°; *б* — т. пл. 170°; *в* — т. пл. 150°

Сравнение полимеров соответствующего количественного состава (см. рисунки и данные табл. 1 и 2) показывает, что увеличение длины молекулы четной ω-аминокислоты приводит к понижению температур плавления полученных продуктов. Соответствующие полиамиды, содержащие ω-аминоундекановую кислоту плавятся ниже, чем содержащие ω-аминопеларгоновую и тем более ω-аминоэнантовую кислоты. Введение же в полиамид вместо ω-аминоэнантовой кислоты ε-капролактама приводит к резкому понижению температуры плавления соответствующих продуктов, а также повышению растворимости, несмотря на то, что ε-капролактам имеет более короткую молекулу. Здесь решающее значение, очевидно, имеет то обстоятельство, что молекула капролактама содержит нечетное число метиленовых групп.

Интересно отметить также, что наиболее низкоплавкими среди исследованных систем оказались полиамиды, содержащие остатки двух каких-либо аминокислот, например полиамиды систем СГ — Кл — Эк, АГ — Кл — Пк, АГ — Кл — Ук и АГ — Кл — Эк, среди которых имеются продукты с температурой плавления, лежащей около 125°.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, 103, № 4 (1955). [2] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163, 372. [3] W. E. Catlin E. F. Czerwin, R. H. Willey, J. Polymer Sci., 2, 412 (1947).