

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том I

№ 2

1959

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ВОЛОКОН**

**XIV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В РЯДУ ПОЛИАМИДОВ ПОЛИКАПРАМИД — ПОЛИУНДЕКАНАМИД**

**Н. В. Михайлов, Т. И. Шейн, В. О. Горбачева,
В. Н. Топчубашева***

За последние годы наряду с полиамидами типа капрон и найлон получили практическое применение и полиамиды на основе различных ω -аминокарбоновых кислот.

Так, во Франции в промышленном масштабе освоено производство нового полиамидного волокна рильсан [1] из аминоундекановой кислоты, синтезируемой из касторового масла. В Англии начато производство аналогичного волокна под названием рильсан [2]. В СССР на основе известной реакции теломеризации разработан доступный метод синтеза высших

Таблица 1
Характеристика полiamидов

Наименование полимера (и название волокна)	Химическая формула звена	Отношение амидных групп к метиленовым в %
Поликапрамид (капрон)	—[NH(CH ₂) ₆ CO]—	20
Полиэнантамид (энант)	—[NH(CH ₂) ₆ CO]—	16,6
Полиоктанамид**	—[NH(CH ₂) ₇ CO]—	14,3
Полинонанамид (пеларгон)	—[NH(CH ₂) ₈ CO]—	12,5
Полидеканамид**	—[NH(CH ₂) ₉ CO]—	11,1
Полиундеканамид (ундекан)	—[NH(CH ₂) ₁₀ CO]—	10,0

ω -аминокарбоновых кислот (аминоэнантовая, аминопеларгоновая, аминоундекановая и др.) и получены новые полiamидные волокна — энант, пеларгон, ундекан [3, 4]. Свойства этих волокон отличаются от свойств волокон типа капрон и найлон. Волокно на основе аминоундекановой кислоты (типа рильсан) [5], например, обладает повышенным модулем деформации и высокими эластическими свойствами, устойчивостью к действию химических агентов, низким удельным весом. Волокно энант по ряду свойств также превосходит волокно капрон (повышенная термостойкость, устойчивость к светопогоде и др.).

Значительные отличия в физико-механических свойствах волокон на основе различных ω -аминокарбоновых кислот, вероятно, являются след-

* В работе принимали участие техники-лаборанты П. М. Ларионов, Л. П. Власова, С. И. Мурашкина.

** Исходные аминооктановая и аминодекановая кислоты были синтезированы в лабораторных условиях и любезно предоставлены нам Р. Х. Фрейдлиной, за что приносим ей глубокую благодарность.

ствием не только химического различия в соотношении между числом метиленовых и амидных групп, но и существенных отличий их физической структуры.

Задачей настоящего исследования явилось изучение структуры и свойств полиамидов в зависимости от числа метиленовых групп в элементарном звене полимера (от 5 до 10) в ряду поликаапримид — полиундеканамид.

Для исследования применялись различные полиамиды как в виде смолы, так и в виде изотропных и ориентированных волокон.

Характеристика исследованных полиамидов приведена в табл. 1.

Экспериментальная часть

Один из наиболее существенных факторов, определяющих способность к кристаллизации, — гибкость полимерной цепи. Можно было предполагать, что увеличение числа метиленовых групп в элементарном звене полииамида, т. е. разбавление полярной части молекулы неполярной, приведет к переходу от свойств полииамида к свойствам полиэтилена и прежде всего улучшит способность к кристаллизации.

Для выяснения этих предположений проведены рентгеноструктурные исследования изотропных и ориентированных волокон в ряду поликаапримид — полиундеканамид.

Рентгенограммы различных волокон приведены на рис. 1.

Изучение рентгенограмм показало, что увеличение числа метиленовых групп в элементарном звене полииамида * повышает способность к кристаллизации.

На рис. 1 показано, что, в отличие от изотропного волокна капрон, рентгенограмма которого характеризуется наличием всего 1—2 кольцеобразных интерференций, на рентгенограммах волокон пеларгон и ундекан проявляется 4—5 интерференций. Такие изменения на рентгенограммах свидетельствуют о существенном для полимеров улучшении кристаллической упорядоченности в волокнах. Аналогичные картины наблюдаются и на рентгенограммах ориентированных полииамидных волокон.

Таблица 2

Зависимость температурной области плавления от химического строения полииамида

Наименование полимера	Температурная область	
	плавле-ния, °С	кристи-ализации, °С
Поликаапримид	196—216	190—180
Полиэнантамид	205—225	202—190
Полиоктамид	183—195	180—175
Полинонамид	170—182	169—165
Полидеканамид	169—180	170—164
Полиундеканамид	176—180	160—150

С увеличением числа метиленовых групп в звене полимера возрастает четкость интерференций и увеличивается их число. Особенно отчетливо скачкообразное изменение в кристаллической упорядоченности наблюдается при переходе от поликаапримида к полиэнантамиду для полимеров, полученных из растворов при свободном испарении растворителя (рис. 2).

Следовательно, рентгенографические исследования подтверждают сделанные предположения о повышении гибкости молекул в ряду поликаапримид — полиундеканамид, в результате чего улучшается кристаллическая упорядоченность в волокнах.

Хорошо согласуются с рентгенографическими данными результаты термографических исследований.

В табл. 2 приведены температурные интервалы процессов плавления и кристаллизации различных полииамидов, полученные по дифференциальному методу фазового анализа Н. С. Курнакова.

* Для получения волокон применялись различные полииамиды с одним и тем же молекулярным весом.

Данные термографического анализа были использованы для определения теплоты плавления некоторых из исследуемых полiamидов по ранее описанной методике [6]. Полученные данные приведены в табл. 3.

Следует отметить, что теплота плавления полиундеканамида все же существенно отличается от теплоты плавления полиэтилена.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, теплоты плавления полимеров в ряду поликапримид — полиундеканамид закономерно возрастают. Наиболее значительно (на 25,6 %) изменяется теплота плавления при переходе от поликапримида к полиэнантамиду, хотя соотношение амидных и метиленовых групп изменяется лишь на 20 %. При дальнейшем изменении соотношения амидных и метиленовых групп (до 150 %) наблюдается значительно меньшее увеличение теплоты плавления, не пропорциональное увеличению числа метиленовых групп.

Увеличение числа метиленовых групп в звене полiamида, как и следовало ожидать, вызывает также изменение плотности упаковки цепей, что и обуславливает различие физических и физико-механических свойств полiamидов и волокон на их основе. Так, например, измеренные значения модуля деформации волокон (при 3,0%-ном удлинении) показывают, что в ряду полiamидных волокон от капрона к ундекану модуль возрастает в 2,5 раза. Соответствующие данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Модуль деформации полiamидных волокон

Наименование волокна	Число метиленовых групп в элементарном звене полiamида	Модуль деформации, кг/мм ²
Капрон	5	280
Энант	6	380
Пеларгон	8	420
Ундекан	10	700

каучуках и в полиэтилене), эластические свойства в полимерах не связаны непосредственно с кристаллическими образованиями, а обусловлены гибкостью цепей и носят релаксационный характер [7].

Указанные выше закономерности хорошо согласуются с экспериментальными данными по изучению сравнительной устойчивости полiamидов к гидролизу в ряду поликапримид — полиундеканамид. Устойчивость полiamидов к гидролитическому воздействию обуславливается как числом амидных связей, так и доступностью этих групп, зависящей от плотности упаковки цепей или кристаллической упорядоченности полимера.

Для выяснения влияния строения элементарного звена на гидролитическую устойчивость был изучен гетерогенный гидролиз 10%-ной серной кислотой различных полiamидов.

Полимеры, полученные поликонденсацией различных аминокарбоновых кислот, были превращены в тонкую стружку одинаковой толщины и после тщательного высушивания подвергались гидролизу при температуре 70 и 100°.

Степень гидролиза определялась измерением удельной вязкости 0,5 % раствора полимера в крезоле.

Таблица 3
Теплоты плавления различных полiamидов

Наименование полимера	Теплота плавления, ккал/г
Поликапримид	12,5
Полиэнантамид	15,7
Полиундеканамид	17,5

Причина. Точность определения теплоты плавления $\pm 10\%$.

Может показаться несколько неожиданным результат определения устойчивости некоторых полiamидных волокон к действию многократных деформаций.

Оказалось, что, несмотря на значительное увеличение кристаллической упорядоченности в волокне энант, число двойных изгибов (при одном и том же напряжении) повышается по сравнению с волокном капрон в 1½ раза.

Как и в некоторых других случаях (в особенности в кристаллизующихся

Экспериментальные данные показали наличие существенных отличий в скоростях гидролиза различных полиамидов. Так, если поликапрамид полностью гидролизуется в течение 10 час. (при температуре 100° С), то для гидролитического расщепления полиэнантамида требуется 34 часа, а полинонанамида 100 часов. Полиундеканамид не изменяет молекулярного веса даже за 100 час. нагревания.

Очевидно, основной причиной замедленной скорости гидролиза серной кислотой полиамидов в гетерогенной фазе с увеличением числа метиленовых групп, наряду с уменьшением числа амидных связей, является увеличение плотности молекулярной упаковки, характеризующейся повышенной кристаллической упорядоченностью в полимере, что приводит к меньшей доступности амидных связей.

При гидролизе в гомогенной фазе влияние структуры полимера не должно сказываться, все связи равнодоступны и скорость гидролиза должна в основном определяться только концентрацией амидных связей.

Изучение сравнительной скорости гидролиза поликапрамида и полиэнантамида в гомогенной фазе 70%-ной серной кислотой при температуре 70° (полинонанамид и полиундеканамид не растворяются) действительно показало, что наблюдаемые отличия в скоростях гидролиза этих полиамидов незначительны и не характерны для их структурных отличий в конденсированной фазе.

Эти данные хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями по сравнительному изучению гидролиза в гетерогенной фазе полиамидов на основе гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (нейлона 66 и гексаметилендиамина и себациновой кислоты [8]), где также наблюдаются существенные различия в скоростях гидролиза, непропорциональные изменению числа амидных связей.

Сорбционные свойства полиамидов также подтверждают представления об увеличении плотности упаковки цепей с возрастанием числа метиленовых групп в элементарном звене полиамида.

Данные о зависимости гигроскопичности полиамидов при 60% относительной влажности от соотношения амидных групп к метиленовым приведены на рис. 3.

Как известно, сорбция паров воды происходит на амидных группах, поэтому следовало ожидать прямой зависимости гигроскопичности волокна от изменения соотношения метиленовых и амидных групп.

Однако, как видно из рис. 3, это не соблюдается. Например, при переходе от поликапрамида к полиундеканамиду гигроскопичность уменьшается в 4 раза, хотя соотношение амидных и метиленовых групп в элементарном звене полиамида уменьшается только в 2 раза. Скачкообразное изменение гигроскопичности, аналогичное другим свойствам полиамидов, наблюдается также при переходе от поликапрамида к полиэнантамиду.

Такое несоответствие снижения гигроскопичности с уменьшением соотношения амидных и метиленовых групп не может быть обусловлено только гидрофобизацией молекулы, а является следствием повышенной плотности молекулярной упаковки.

Исследования удельного веса полиамидов в ряду поликапрамид — полиундеканамид, как по методу градиентной трубы [9], так и пикнометрически, показали определенные различия в этих величинах (рис. 4).

Как видно из рис. 4, значительное уменьшение удельного веса (на 4%) наблюдается при переходе от поликапрамида к полиэнантамиду, хотя число метиленовых групп в элементарном звене полиамида изменяется незначительно. Дальнейшее уменьшение удельных весов, как и в случае гигроскопичности, пропорционально изменению количества амидных связей.

Сопоставление сорбционных данных и данных по удельным весам полиамидов в ряду поликапрамид — полиундеканамид указывает на отсутст-

вие линейной зависимости этих свойств от числа амидных связей в молекуле полиамида. Эти представления полностью согласуются с приведенными выше структурными данными и результатами термохимических исследований Михайлова и Файнберга, проводившихся одновременно с настоящей работой [10].

Таким образом, исследования рентгеноструктурных, физико-химических и физико-механических свойств изотропных и ориентированных волокон в ряду синтетических полиамидов от поликапрамида к полиундеканамиду показали, что некоторые важные химические и физико-механические свойства этих полимеров определяются в основном изменением их

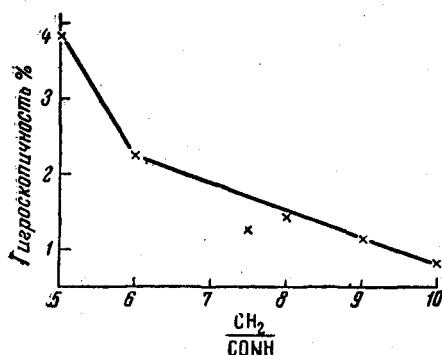


Рис. 3. Зависимость гигроскопичности полиамидов от соотношения метиленовых групп к амидным

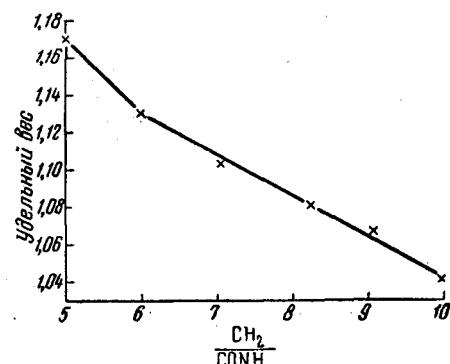


Рис. 4. Удельные веса полиамидов в ряду поликапрамид — полиундеканамид

структуры, обусловленной плотностью молекулярной упаковки цепей и зависящей от соотношения амидных и метиленовых групп. Поэтому свойства различных полиамидов, по-видимому, должны определяться не только количеством амидных связей, но и влиянием структуры полимеров [11].

Однако связь между структурой полиамида и соотношением амидных и метиленовых групп не является простой и выражается сложной зависимостью между гибкостью цепей и плотностью молекулярной упаковки, приводящей к соответствующему изменению кристаллической упорядоченности полиамида.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование структуры, физико-химических и физико-механических свойств полиамидов в ряду поликапрамид — полиундеканамид.

2. Показано, что с увеличением числа метиленовых групп в элементарном звене полиамида возрастает кристаллическая упорядоченность полимеров, что приводит к изменению теплот плавления, сорбционных свойств, удельных весов, устойчивости к гидролитическим воздействиям, модуля упругости волокон.

3. Установлено, что изменение многих свойств в ряду поликапрамид — полиундеканамид происходит не непрерывно, а с особенно резким изменением при переходе от поликапрамида к полизантамиду, что указывает на сложность проявления смешанной структуры молекул таких соединений, требующей учета обеих молекулярных компонент цепи — углеводородной и карбамидной.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Aelion, Fibres, **17**, 79, 1956.
2. Rubber and Plastics Age, **38**, 43, 1957.
3. А. А. Стрепихеев, В. Н. Топчубашева, Т. И. Шейн, Текстильная промышленность, № 1, 33, 1956. А. А. Стрепихеев, В. Н. Топчубашева, Т. И. Шейн, Научн.-исслед. труды ВНИИВ, Сб. № 4, 1958.
4. А. Н. Несмеянов, А. Карапетьян, Р. Фрейдлина, Докл. АН СССР, **109**, 791, 1956.
5. Rubber and Plastics Age, **37**, 12, 857, 1956.
6. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоидн. ж., **16**, 272, 1954.
7. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, М. В. Нечаева, Искусственное волокно, Сб. № 1, стр. 17, Гизлэгпром, 1952.
8. W. Schefer, Textil Rundsch., **10**, 279, 1955.
9. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Научн.-исслед. труды ВНИИВ, Сб. № 5, 133, 1958.
10. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Т. И. Шейн, В. Н. Топчубашева, Тезисы докладов IX конф., докл. по общим вопросам химии и физики высокомолекул. соед., стр. 100, Изд. АН СССР, 1956.
11. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **163**, 1954. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **372**, 1955.

**STUDIES ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF SYNTHETIC FIBERS.
XIV. PHYSICO-CHEMICAL AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
IN THE SERIES OF POLYCAPRAMIDE — POLYUNDECANAMIDE POLYAMIDES**

N. V. Mikhailov, T. I. Shein, V. O. Gorbacheva, V. N. Topchibasheva

S u m m a r y

A comparative investigation has been made into the structure, physico-chemical and physico-mechanical properties of polyamides of the series polycapramide-polyundecanamide.

It has been shown that with increase in the number of methylene groups in the elementary unit of the polyamide the crystalline ordering of the polymers increases, which leads to change in the heats of melting, sorption properties, specific weights, stability towards hydrolytic agents and in the elasticity modulus of the fibers.

An especially sharp change in many properties of the polyamides has been shown to occur on passing from polycapramide to polyenanthamide. This points out to the complexity in the manifestation of the mixed structure of such molecules, requiring account of both the hydrocarbon and carbamide molecular components of the chain.