

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XII. О ПОЛИМЕРНОМ ИЗОМОРФИЗМЕ В РЯДУ ПОЛИАМИДОВ

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак*

Проведенное нами ранее исследование большого числа бинарных, тройных и четверных систем смешанных полиамидов позволило установить основные закономерности процесса совместной поликонденсации [1], а также получить значительный экспериментальный материал, расширяющий наши знания в области связи между строением и свойствами смешанных полиамидов [2].

Обычно при совместной поликонденсации образуются полимеры, свойства которых (температура плавления, кристалличность, растворимость и т. п.) изменяются таким образом, что графическое выражение зависимости их от состава представляет кривые линии, имеющие максимум или минимум. Однако иногда эти закономерности нарушаются. Так, в литературе описаны отдельные случаи, когда кривая изменения температур плавления смешанных полиамидов не проходит через минимум. Такими примерами являются N-алкилзамещенные алифатические полиамиды [3], сополимеры гексаметилендиаммонийадипината с гексаметилендиаммонийтерефталатом [4], полиамидоэфиры системы гексаметилендиаммонийсебацинат — гексаметиленсебацинат [5]. Мы совместно с Краснянской наблюдали такую же картину в случае N-замещенных ароматических полиамидов, полученных из алифатических дикарбоновых кислот и *n,n'*-диаминодифенилметана [6], где тоже имеет место постепенный переход от свойств одного однородного полиамида (незамещенного) к свойствам другого (со степенью замещения 100%). Подобное явление отмечали разные авторы и для некоторых других типов полимеров [7]. Обычно такое поведение ряда систем объясняют тем, что оба компонента имеют приблизительно одинаковые размеры и поэтому образующиеся макромолекулы могут взаимозаменяясь упаковываться в одной и той же кристаллической решетке. В результате этого образуются изоморфные сополимеры, температура плавления которых плавно изменяется в зависимости от состава. Однако подобное объяснение, учитывающее только геометрические размеры замещающих друг друга звеньев, едва ли годится для всех случаев полимерного изоморфизма. Поэтому нас интересовал вопрос: какие особенности строения и в какой степени способствуют или, наоборот, мешают проявлению полимерного изоморфизма. С этой целью мы синтезировали и изучили несколько систем смешанных полиамидов. При этом, стремясь внести возможно более тонкие различия в структуру этих полимеров, мы соответственно выбирали и исходные компоненты.

Были синтезированы полиамиды систем: 1) себациновая кислота (С) — гексаметилендиамин (Г) — гексаметиленгликоль (Гл); 2) тиодивалерьяновая кислота (Тв) — сульфонилдивалерьяновая кислота (Св) — гек-

* В выполнении экспериментальной работы принимали участие Э. А. Краснянская, В. А. Макаркин и Л. В. Жирова.

саметилендиамин (Г); 3) себациновая кислота (С) — *n*-ксилилендиамин (К) — гексаметилендиамин (Г); 4) адипиновая кислота (А) — терефталевая кислота (Фп) — гексаметилендиамин (Г); 5) пробковая кислота (П) — гексаметилендиамин (Г) — ω -аминоэнантовая кислота (Эк); 6) декаметилендикарбоновая кислота (Дк) — декаметилендиамин (Д) — ω -аминоундекановая кислота (Ук); 7) соль декаметилендикарбоновой кислоты с тетраметилендиамином (ДкТ) — соль адипиновой кислоты с декаметилендиамином (АД). Первая и четвертая из этих систем были ранее описаны [4, 5], и наши данные совпадают с литературными. Остальные получены нами впервые поликонденсацией в обычных полиамидообразующих условиях (нагреванием в течение 6—8 час. в токе азота при постепенном повышении температуры от 180 до 250°) соответствующих соотношений исходных компонентов. Всегда, когда было возможно, исходные вещества брали в виде солей. Полученные полиамиды представляют собой белые роговидные продукты, иногда несколько просвечивающие; удельная вязкость 0,5-%-ных растворов в трикрезоле составляет 0,6—0,7.

Поскольку недавно Креймер и Бимен [8] показали, что у изоморфных полиамидов наблюдается линейная зависимость в изменении всех физических свойств от состава, мы выбрали в качестве критерия суждения об изоморфности системы изменение температур размягчения и течения соответствующих полиамидов. Температуры размягчения — течения (плавления) определяли как под парафином по методике, описанной ранее [9], так и из термомеханических кривых по методике и на приборе, описанном Цетлиным [10]. Получаемые по обоим способам константы обычно очень близко совпадают. В табл. 1 приведены данные, полученные термомеханическим методом.

Обсуждение полученных результатов

Из данных табл. 1 видно, что температуры размягчения и плавления полиамидов первых четырех систем действительно изменяются от температуры течения одного гомополимера до температуры течения другого по кривым, не имеющим минимума, как это показано на рис. 1. На рисунке видно, что изменение температур не совсем линейно, — в большинстве случаев графики имеют небольшую кривизну. Это указывает на то, что изменение температур плавления происходит не совсем равномерно, увеличиваясь или уменьшаясь в определенных случаях. Очевидно, здесь имеет значение то, какие именно структуры совмещаются в каждом случае и какие дополнительные влияния возникают при изменении соотношения их. Так, например, замена метиленовых групп (CH₂)₄ адипиновой кислоты (кривая I рис. 1) на ароматическое ядро терефталевой кислоты сначала влияет очень незначительно. Но по мере накопления ароматических ядер, вероятно, возникают дополнительные взаимодействия между ними и градиент повышения температуры плавления увеличивается (подъем кривой становится круче).

Ясно видно это и на примере системы СГ—СГл (кривая IV рис. 1). Здесь происходит замена гетероатомов кислорода (—O—) на гетероатомы азота (=N—). При введении 20 мол. % аминогрупп происходит повыше-

ние температур течения на 65°, при введении следующих 20 % мол. температура повышается уже только на 35°, а при замещении последних 20 мол. % — на 10°. В системе СГ—СК шесть метиленовых групп гексаметилендиамина заменяются на смешанную группировку —CH₂——CH₂—, где имеются, кроме ароматического ядра, и алифатические звенья. Поэтому здесь мы имеем зависимость, наиболее близкую к линейной (кривая II рис. 1). При замене гетероатома сульфидной серы в дикарбоновой кислоте на гетероатом сульфоновой серы (система ТвГ—СвГ) длина мо-

Таблица 1

Температуры плавления различных систем смешанных полиамидов
(в °C)

Исходные вещества	Соотношение исходных веществ									
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	80/20	90/10	100/0
СГ/СГл	~60	—	125—128	—	150—165	160—172	165—185	198—202	—	210—212
АГ/ФиГ	320 с	320 с	320 с	—	318 с	288—285	268—270	250—252	—	248—250
СвГ/ТвГ	185—187	185—187	182—190	185—190	188—194	193—199	194—202	205—210	210—214	216—218
СГ/СК	268—270	—	252—255	—	243—245	237—240	228—230	213—215	—	210—212
АД/ДкТ	222—224	205—210	188—190	172—175	160—165	150—160	160—165	190—193	210—214	224—226
ПГ/Эк	225—227	212—215	202—204	193—196	197—199	202—204	206—208	216—218	220—223	225—227
ДкД/Ук	182—184	164—167	154—158	146—150	148—152	153—159	160—164	172—176	178—180	183—185

Примечание. Условные обозначения см. в тексте. Соотношение исходных веществ дано в мол. % в том же порядке, как они приведены в графе «Исходные вещества».

Таблица 2

Температуры плавления смешанных полиамидов систем ПГ—Эк и ДкД—Ук

Соотношение исходных из расчета 1 моль : 1 моль	0/100	10/90	20/80	30/70	33/66	40/60	50/50	60/40	80/20	90/10	100/0
Соотношение исходных из расчета 1 моль : 2 моль	0/100	18,2/81,8	33,3/66,6	46/54	50/50	57/43	66,6/33,3	75/25	88/12	94,8/5,2	100,0
ПГ—Эк	225—227	212—215	202—204	193—196	191—195	197—199	202—204	206—208	216—218	220—223	225—227
ДкД—Ук	182—184	164—167	154—158	146—150	144—148	148—152	153—159	160—164	172—176	178—180	183—185

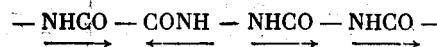
Примечание. Соотношения даны в мол. %.

номерной единицы не изменяется, и кривая III на рис. 1 показывает, что сульфидная и сульфоновая сера хорошо заменяют друг друга и не мешают при упаковке макромолекул полиамида. Все рассмотренные системы являются примерами структур, более или менее близких по линейным размерам (длине звена), и, следовательно, способных давать изоморфные полимеры. Степень совершенства этих изоморфных полиамидов зависит от того, насколько хорошо мономерные единицы замещают друг друга в кристаллической решетке.

Для выяснения вопроса, какие еще факторы строения влияют на возможность проявления полимерного изоморфизма, нами были синтезированы и исследованы 3 системы (см. табл. 1). Система АД — ДкТ построена из аминьев одинаковой длины: 6; 12—12; 6. У всех компонентов одно и то же суммарное количество атомов С и N в звене, равное 18. При получении смешанных полимеров один исходный компонент постепенно заменяется другим. При этом общее соотношение единиц той и другой длины сохраняется: чем меньше остатков тетраметилендиамина $(\text{CH}_2)_4$ и декаметиленкарбоновой кислоты $(\text{CH}_2)_{10}$, тем больше остатков адипиновой кислоты $(\text{CH}_2)_4$ и декаметилендиамина $(\text{CH}_2)_{10}$. Единственным отличием, которое может затруднить упаковку цепей, здесь является неодинаковое распределение амидных групп вдоль цепи, как это показано на схеме (рис. 2), изображающей звенья того и другого мономеров. Действительно, эта система имеет резко выраженный минимум на кривой температур плавления (кривая I рис. 3), который приходится точно на равномолекулярное соотношение исходных компонентов (50 : 50 мол. %). Обе ветви кривой совершенно симметричны, т. е., очевидно, безразлично, происходит ли нарушение кристаллической структуры полимера путем добавления остатков АД к гомоструктуре ДкТ или же, наоборот, путем добавления остатков ДкТ к структуре АД. Кроме рассмотренной, нами были синтезированы системы, построенные каждая из дикарбоновой кислоты, диамина и ω -аминоокислоты, имеющих одинаковую длину: системы ПГ—ЭкД—Ук. В этих

Рис. 1. Изменение температур плавления смешанных полимеров в зависимости от состава
I — АГ — ФтГ; II — СГ — СК; III — ТвГ — СвГ; IV — СГ — СГЛ.

системах при изменении соотношения исходных компонентов длина звеньев и, следовательно, взаимное распределение амидных групп, сохраняются постоянными. Единственно, что изменяется, это «направленность» амидной связи — $\text{CO} \leftarrow \text{NH}$ — или — $\text{NH} \rightarrow \text{CO}$ —. Если представить себе амидную группу как имеющей определенное направление вектора, то мы увидим, что меняется расположение этих векторов по длине цепи и к этому сводится все различие в строении, как это показано ниже на следующей схеме:



Как видно из табл. 1, обе эти системы имеют аналогичный характер. Аминокислоты в той и другой равны по длине половина молекулы соответ-

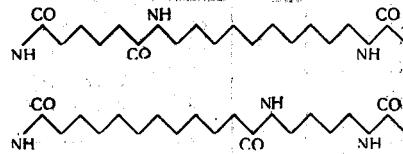


Рис. 2. Схема взаимного расположения амидных групп в полимерах 4-10 и 10-4

ствующей соли и содержат 6 или, соответственно, 10 метиленовых групп, приходящихся на одну амидную группу. В молекуле соли удвоенное количество метиленовых групп приходится на две амидные группы. Если пересчитать соотношения исходных компонентов в этих системах таким образом, чтобы оба компонента имели одинаковую длину цепи и одинаковое соотношение метиленовых и амидных групп, то окажется (см. табл. 2), что минимальная температура плавления приходится на молярное соотношение исходных компонентов, равное 1 : 1.



Это соответствует и соотношению компонентов в полиамиде системы ДкТ — АД. Все три кривых имеют совершенно аналогичный характер, как можно видеть на рис. 3.

Таким образом, из рассмотрения полученных результатов можно сделать вывод, что смещение амидных групп в звене друг относительно друга влияет совершенно так же, как и изменение «направленности» амидных групп при неизменности их расположения.

Интересно подчеркнуть, что соответствующие гомополимеры имеют в пределах ошибки опыта одинаковые температуры плавления (поли-ПГ и поли-Эк; поли-ДкД и поли-Ук; поли-АД и поли-ДкТ).

Этого и следовало ожидать, исходя из одинаковых величин гетероцепной характеристики этих пар полимеров, как было показано нами ранее [11].

Выводы

1. Получены системы смешанных полиамидов, имеющих приблизительно одинаковую длину звеньев исходных компонентов, и исследовано изменение их свойств в зависимости от состава.

2. Показано, что в случае систем смешанных полиамидов, имеющих звенья одинаковой длины и отличающихся только различной направленностью амидных групп, явления полимерного изоморфизма не наблюдается и кривая «температура течения — состав» имеет ярко выраженный минимум.

3. Найдено, что *n*-ксилилендиамин и гексаметилендиамин, а также сульфидная и сульфоновая группировки достаточно хорошо замещают друг друга, образуя изоморфные системы полиамидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1955, 372, 563; В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1957, 1136; 1958, 115.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе Докл. АН СССР, 97, 261, 1954; 103, 623, 843, 1955; 121, 458, 1958; Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1955, 756, 762.
3. E. L. Wittbecker, R. C. Houtz, W. W. Watkins, Ind. Eng. Chem., 40, 875, 1948.
4. O. B. Edgag, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952.

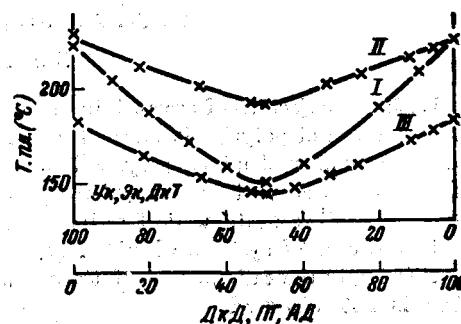


Рис. 3. Изменение температур плавления смешанных полиамидов в зависимости от состава:

I — ДкТ—АД; II — ПГ—Эк; III — ДкД—Ук

5. R. Evans, H. Mighton, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2018, 1950.
6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1957, 626.
7. R. Hill, *Fibres from Synthetic Polymers*. N. Y., 1953, Ch. 9.
8. F. B. Sigmund, R. G. Beaman, *J. Polymer Sci.*, **21**, 237, 1956.
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1955, 163.
10. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Зав. лаб., **22**, 352, 1956.
11. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, **121**, 458, 1958.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XII. POLYMER ISOMORPHISM IN THE POLYAMIDE SERIES

T. M. Frunze, V. V. Korshak

S u m m a r y

With the objective of ascertaining as to what structural features facilitate or hinder the appearance of polymer isomorphism and the extent of their action, a study has been made of a number of mixed polyamide systems. It has been shown that the sulfide and sulfonic groups as well as units of p'-xylenediamine and hexamethylenediamine substitute each other quite well, forming isomorphic systems of polyamides.

In the case of systems of mixed polyamides with completely equal chain lengths, but differing in the alignment of the amide groups the phenomenon of polymer isomorphism is not observed.