

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XVII. ПОЛИАМИДЫ ИЗ *n*-КСИЛИЛЕНДИАМИНА

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская

Среди полиамидов из ароматических и алифатических диаминов и дикарбоновых кислот полимеры из *n*-ксилолендиамина занимают промежуточное место благодаря жирноароматическому характеру этого диамина. Ранее [1] было показано, что введение в смешанные полиамиды остатков ароматических диаминов, таких как *n*- и *m*-фенилендиамины, приводит к образованию полиамидов с температурами плавления значительно более высокими, чем у чисто алифатических полимеров. Кривая зависимости температуры плавления смешанных полиамидов, полученных из жирных и ароматических диаминов, от состава исходной смеси имеет характерный минимум. Полиамиды из *n*-ксилолендиамина и некоторых дикарбоновых кислот были описаны Лосевым, Федотовой и Кербером [2], которые отметили, что эти полиамиды обладают высокой поверхностной прочностью и температурами плавления в пределах 110—290°. Имеются также патентные указания на получение полиамидов из *n*-ксилолендиамина [3]. Для выяснения влияния ароматического ядра, отделенного метиленовыми группами от амидных групп, на свойства полиамидов были получены полиамиды из *n*-ксилолендиамина и ряда алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, а также смешанные полиамиды из солей себациновой кислоты с гексаметилендиамином, декаметилендиамином и *n*-ксилолендиамином.

Экспериментальная часть

n-Ксилолендиамин был получен с 70%-ным выходом путем восстановления динитрила терефталевой кислоты в автоклаве в присутствии никеля Ренея при 100° и давлении водорода 120—180 атм в течение 0,5 часа. После перегонки в вакууме *n*-ксилолендиамин имел т. пл. 37°, что соответствует литературным данным [2]. Исходные дикарбоновые кислоты были перекристаллизованы из воды и имели температуры плавления, совпадающие с указанными в литературе [4]. Пробковую кислоту для очистки перегоняли в вакууме, после чего она имела т. пл. 136—138° (в работе [5] указана т. пл. 140°). Диэтиловый эфир 1,16-гексадекандикарбоновой кислоты имел т. пл. 42—43°, что соответствует литературным данным [6], 1,20-эйкоцандикарбоновая кислота плавилась при 122—123° (в работе [7] указана т. пл. 123—124°). Соли *n*-ксилолендиамина с различными дикарбоновыми кислотами были получены смешением водноспиртовых растворов диамина и кислоты.

Полиамиды были получены путем поликонденсации солей по ранее описанной методике [8] нагреванием навески соли в токе азота, очищенного от кислорода, при постепенном повышении температуры от 200 до 280° в течение 2—4 час., и дополнительным 4—6-часовым нагреванием. Для получения полиамида из 1,16-гексадекандикарбоновой кислоты в реак-

цию поликонденсации были взяты эквимолекулярные количества *n*-ксилилендиамина и диэтилового эфира 1,16-гексадекандикарбоновой кислоты.

Для полиамидов определяли температуру течения (по термомеханическим кривым), растворимость в ряде органических растворителей и

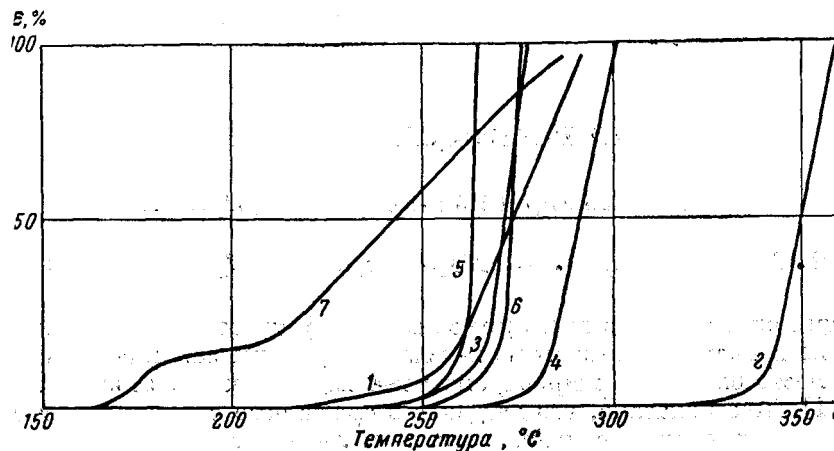


Рис. 1. Термомеханические кривые полиамидов из *n*-ксилилендиамина и кислот:
глутаровой (1); адипиновой (2); пимелиновой (3); пробковой (4); азелайновой (5); себациновой (6); изофтальтовой (7);

удельную вязкость 0,5 %-ных растворов в трикрезоле. Термомеханические кривые были сняты в лаборатории физики полимеров Института элементоорганических соединений АН СССР по методике, описанной Цетлиным с сотр. [9].

На рис. 1 показаны термомеханические кривые некоторых полиамидов, содержащих остатки *n*-ксилилендиамина. Как видно из этого рисунка, термомеханические кривые полиамидов, полученных из *n*-ксилилендиамина с алифатическими дикарбоновыми кислотами, имеют кругой подъем. За температуру течения полиамида принимали точку пересечения с осью абсцисс касательной, проведенной к поднимающейся ветви кривой. Температуры течения полиамидов из 1,16-гексадекан- и 1,20-эйкоандикарбоновой, а также из ароматических кислот были определены нагреванием образца под слоем парафина,

Таблица 1

Полиамиды из *n*-ксилилендиамина

Кислота	Т. пл. соли, °C	Т. течения полимера, °C	Внешний вид полимера
Янтарная	315—317	360 (разл.)	Оранжевый непрозрачный
Глутаровая	196—198	250—280	Красный прозрачный
Адипиновая	330—333	340 (разл.)	Желтый непрозрачный
Пимелиновая	205—206	265	Светло-желтый непрозрачный
Пробковая	229—230	285	То же
Азелайновая	198—198,5	260	Белый непрозрачный
Себациновая	211,5—212	270	Светло-желтый непрозрачный
1,16-Гексадекандикарбоновая	—	235	То же
1,20-Эйкоандикарбоновая	175—178	235—240	Желтый непрозрачный
Фталевая	235—236	225—230	Оранжевый непрозрачный
Изофтальевая	240—241	I переход 170, II → 210	Прозрачный
Терефталевая	290—291	350 (разл.)	Слегка желтый Оранжевый непрозрачный

Удельные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле колебались в пределах 0,10—0,19. Полученные полимеры представляют собой непрозрачные блоки, в большинстве случаев окрашенные. Они хорошо растворяются в крезоле и муравьиной кислоте и не растворяются в этаноле, бензоле, хлороформе, ацетоне и уксусной кислоте.

Наши данные представлены в табл. 1.

Термомеханическая кривая полиамида из *n*-ксилилендиамина и изо-фталевой кислоты (рис. 1, кривая 7) демонстрирует наличие двух температурных областей размягчения: переход от стеклообразного к вязко-эластическому состоянию при 170° и дальнейшее размягчение и течение при 210°. Это указывает на аморфную структуру данного полимера.

Смешанные полиамиды, полученные из солей себациновой кислоты с гексаметилендиамином и *n*-ксилилендиамином (СГ/СК), а также с декаметилендиамином и *n*-ксилилендиамином (СД/СК), представляли собой роговидные непрозрачные слегка желтоватые продукты. Состав исходных смесей и их температуры течения, полученные из термомеханических кривых, приведены в табл. 2.

Смешанные полиамиды

Таблица 2

Молярные соотношения СГ/СК	Температура течения, °С	Молярные соотношения СД/СК	Температура течения, °С
0/1	270	0/1	270
0,2/0,8	255	0,25/0,75	250
0,4/0,6	245	0,35/0,65	240
0,5/0,5	240	0,5/0,5	230
0,6/0,4	230	0,65/0,35	195
0,8/0,2	215	0,75/0,25	185
1/0	210	1/0	195

Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 1, все полиамиды с четным числом метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты имеют более высокие тем-

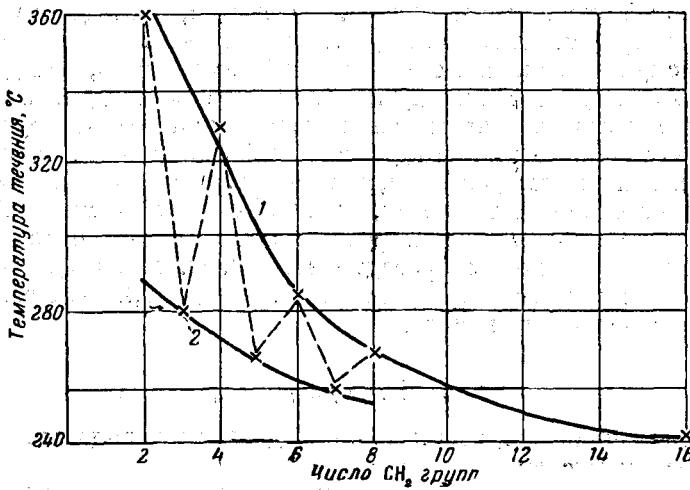


Рис. 2. Зависимость температур течения полиамидов из *n*-ксилилендиамина от числа метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты:

1 — полиамиды с четным числом метиленовых групп в кислоте; 2 — полиамиды с нечетным числом метиленовых групп в кислоте

пературы течения, нежели полиамиды, содержащие кислоты с нечетным количеством метиленовых групп. С увеличением числа последних температура течения полимеров понижается (рис. 2). Аналогичная зависи-

мость температуры течения полимера от числа метиленовых групп в дикарбоновой кислоте была недавно [10] найдена у полиамидов из *m*-ксилилендиамина.

Высокая температура течения полиамида из терефталевой кислоты и *n*-ксилилендиамина, очевидно, является следствием симметричности строения макромолекулы при наличии жесткой цепочки, построенной из ароматических колец, «разбавленных» лишь небольшим количеством метиленовых групп. Аморфность полиамида из *n*-ксилилендиамина и изофтальевой кислоты обусловлена нарушением

симметричности макромолекулы из-за
мета-расположения карбонильных
групп в ароматических кольцах, что
наблюдалось и при изучении других
полиамидов из изофтальевой кислоты
[11].

Температуры течения смешанных полиамидов из солей себациновой кислоты с гексаметилендиамином и *n*-ксилилендиамином, (рис. 3) равномерно понижаются от температуры 270°, при которой плавится полиамид из себациновой кислоты и *n*-ксилилендиамина, до 210°, когда плавится полиамид из себациновой кислоты и гексаметилендиамина. Известно, что линейная зависимость температур плавления сополимеров от состава исходной смеси наблюдалась только в случае *N*-алкилзамещенных поли-

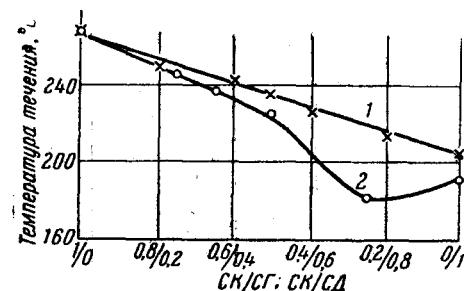


Рис. 3. Зависимость температур течения смешанных полиамидов от состава исходной смеси:

1 — полиамиды из солей себациновой кислоты с гексаметилендиамином и *n*-ксилилендиамином; 2 — полиамиды из солей себациновой кислоты с декаметилендиамином и *n*-ксилилендиамином (соотношение дано в % молярных)

амидов [12, 13] и в системах, обнаруживающих явление так называемого «полимерного изоморфизма» [14, 15], когда мономерные единицы приблизительно одинакового размера могут взаимозаменяться в кристаллической решетке полимера. Очевидно, вследствие близости линейных размеров остатков молекул *n*-ксилилен- и гексаметилендиамина и в данном случае возможна такая взаимозаменяемость, вследствие чего эта система принадлежит к числу изоморфных полиамидов; этим и объясняется отсутствие минимума на кривой зависимости температуры течения от состава. Смешанные полиамиды из солей себациновой кислоты с декаметилен- и *n*-ксилилендиамином, в которых линейные размеры остатков диаминов значительно различаются, имеют обычный характерный минимум на кривой зависимости температур течения от состава исходной смеси.

В заключение выражаем благодарность Е. С. Кронгауз за любезно предоставленные в наше распоряжение образцы 1,20-эйкозан- и 1,16-гексадекандикарбоновых кислот.

Выводы

1. Получены полиамиды из *n*-ксилилендиамина и ряда алифатических и ароматических кислот.
2. С увеличением числа метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты температура течения полиамидов понижается, причем температуры течения полимеров, содержащих остатки кислот с четным числом метиленовых групп, всегда выше, чем у полимеров с нечетночленными кислотами.
3. Смешанные полиамиды из солей себациновой кислоты с гексаметилен- и *n*-ксилилендиамином имеют линейную зависимость температуры течения полимера от состава и являются «изоморфными» полиамидами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 551.
2. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, ЖХХ, 26, 548, 1956.
3. Брит. пат. 461237, 1937; С. А., 31, 4750, 1937.
3. Beilsteins Handbuch, II, 601.
5. E. Blaise, A. Köhler, Bull. Soc. Chem., 4, 5, 689, 1909.
6. A. C. Bowden, J. Walker, Ann., 261, 125, 1889.
7. L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinzel, Helv. Chim. Acta, 11, 1174, 1928.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
9. Е. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Коочкин, Заводская лабор., 22, 352, 1956.
10. E. F. Carleton, F. G. Lim, Ind. Eng. Chem., 49, 1239, 1957.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, ЖХХ, 27, 1600, 1957.
12. E. L. Wittbecker, R. C. Houtz, W. W. Watkins, Ind. Eng. Chem., 40, 875, 1948.
13. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 626.
14. O. B. Edgag, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952.
15. F. B. Cramer, R. G. Beaman, J. Polymer Sci., 21, 237, 1956.

**ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XVII. POLYAMIDES FROM
p-XYLYLENEDIAMINE**

T. M. Frunze, V. V. Korshak, E. A. Krasnyanskaya

S u m m a r y

Polyamides have been synthesized from *p*-xylylenediamine and various aliphatic and aromatic acids. In general the reaction products are opaque substances, often colored to a certain extent and with quite high melting temperatures. The polyamide prepared from the salt of isophthalic acid is amorphous. With increasing number of methylene groups in the dicarboxylic acid molecule the flow temperature of the polymers containing acid residues with an even number of methylene groups is always higher than in the case of polymers obtained from acids with an odd number of the groups.

Mixed polyamides obtained from the salts of sebacic acid with *p*-xylylenediamine and hexamethylenediamine exhibit a linear relation between the flow temperature and the composition, being an example of the system of «isomorphous» polyamides.