

**О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ АРОМАТИЧЕСКИХ
И АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ФАЗ. III**

O. Я. Федотова, M. L. Кербер, И. П. Лосев

В предыдущем сообщении [1] было описано получение некоторых ароматических и арилалифатических полиамидов конденсацией на границе раздела фаз и были сопоставлены некоторые свойства этих полиамидов (температура плавления, растворимость) со свойствами аналогичных продуктов, полученных поликонденсацией в расплаве. Полученные данные позволили сделать вывод о незначительном различии в свойствах продуктов поликонденсации, синтезированных различными путями.

Более подробное исследование полимеров из себациновой и терефталевой кислот подтвердило, что у полиамидов, полученных из содержащих ароматические ядра диаминов, влияние метода проведения реакции поликонденсации на свойства оказывается в меньшей степени, чем у полимеров алифатического ряда. Мы связываем это с большой жесткостью, малой подвижностью как исходных компонентов — диаминов и дикарбоновых кислот, так и продуктов реакции — полиамидов. Эти зависимости будут на- ми показаны и обсуждены в настоящем сообщении.

Нами были определены вязкости растворов полимеров, сняты кривые зависимости деформации от температуры, а также изучены рентгенограммы полученных ранее полиамидов; кроме того, изучалась термоустойчивость некоторых полимеров. Одновременно были исследованы соответствующие свойства ряда полимеров, полученных поликонденсацией в расплаве [2].

Для суждения о величине молекулярного веса полученных полимеров были определены удельные вязкости их 0,5%-ных растворов в 96%-ной серной кислоте; определения проводили в вискозиметре Оствальда-Пинкевича с диаметром капилляра 1,2 мм при $20 \pm 0,05^\circ$. Так как некоторые из полимеров растворялись ограниченно и давали при комнатной температуре в этом растворителе гели, то их вязкости были определены при концентрации 0,2% при 20° и 40° .

Определить характеристические вязкости полимеров не удалось из-за аномального изменения вязкости при уменьшении концентрации растворов, что уже ранее наблюдалось для полиамидов и что связано, по-видимому, со значительным увеличением взаимодействия растворителя с полимером при разбавлении [3]. Результаты измерений и имеющиеся литературные данные сведены в табл. 1.

Характерны относительно большие значения удельных вязкостей полимеров на основе терефталевой кислоты; некоторые из них совсем не удалось растворить, а вязкость других пришлось определять при концентрации 0,2%. Однако точное сравнение затруднено плохой растворимостью ряда полимеров на основе себациновой кислоты. Возможно, это различие связано с близостью выбранной нами при синтезе полимеров концентрации реагентов (0,05 моль/л) к оптимальному значению, так как дополнительные исследования показали, что для себациновой кислоты оптимальные значения концентраций лежат значительно ниже [4]. Од-

Таблица 1
Удельные вязкости растворов полиамидов в серной кислоте¹

Диамин	Кислота	Продукты межфазной поликонденсации			Продукты поликонденсации в расплаве		
		условия определения		$\eta_{уд}$	условия определения		$\eta_{уд}$
		температура, °C	концентрация, %		температура, °C	концентрация, %	
<i>n</i> -Фенилендиамин	Себациновая	20	0,5	0,278	—	—	—
То же	Терефталевая	20	0,5	0,378	—	—	—
4,4'-Диаминодифенил (бензидин)	Себациновая	20	0,5	0,197	20	0,5 0,02 моль/л	0,237 0,21
То же	Терефталевая	Не растворяется			20	0,5	0,428
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил (толидин)	Себациновая	40	0,2	0,08	—	—	—
То же	Терефталевая	Не растворяется			20	0,5	0,33
4,4'-Диаминодифенилметан	Себациновая	20	0,5	0,197	20	0,5	0,252 ²
То же	Терефталевая	20	0,5	0,457	Не растворяется		
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан (диаминодитолилметан)	Себациновая	40	0,2	0,09	20	0,5	0,25 ²
То же	Терефталевая	20	0,5	0,602	Не растворяется		
4,4'-Диаминодифенилэтан	Себациновая	20	0,5	0,20	20	0,25	0,108 ²
То же	Терефталевая	20	0,2	0,11	—	—	—
<i>n</i> -Ксилилендиамин	Себациновая	20	0,5	0,264	20	0,5	0,272 ²
То же	Терефталевая	20	0,5	0,264	—	—	—
<i>m</i> -Толуилилендиамин	Себациновая	20	0,5	0,23 ²	20	0,5	0,108 ²
То же	Терефталевая	20	0,5	0,211	—	—	—

¹ Литературные источники данных о вязкости продуктов поликонденсации в расплаве те же, что и в сообщении I [1].

² Вязкости определены для растворов полимеров в крезоле.

нако более существенной, по-видимому, является значительно меньшая скорость гидролиза хлорангидрида терефталевой кислоты, что подтверждается большими значениями выходов политерафтalamидов [1]. В целом вязкости полученных нами полимеров значительно уступают вязкостям, описанным в литературе для полимеров жирного ряда [5] и даже при использовании эмульгаторов нам не удалось получить полимеры с удельной вязкостью выше 0,6—0,75.

По-видимому, в случае ароматических полиамидов осаждение полимера вследствие очень плохой растворимости происходит при низких молекулярных весах, а дальнейший рост молекулярного веса в уже сформировавшейся пленке затруднен из-за очень медленной диффузии громоздких и малоподвижных молекул диамина и хлорангидрида через пленку в сферу реакции. Это приводит к получению полимеров с относительно высоким выходом, но с низким молекулярным весом.

Некоторый положительный эффект, наблюдаемый при использовании эмульгаторов, является результатом как снижения скорости гидролиза, так и разрыхления полимерной пленки, увеличения ее поверхности, приводящего к повышению скорости диффузии реагентов в реакционной зоне.

Это представление подтверждается при сравнении полимеров на основе двухъядерных и одноядерных диаминов, обладающих значительно меньшими линейными размерами, и, следовательно, большей подвижностью и скоростью диффузии. Действительно, в этом случае наблюдается

некоторое увеличение вязкости и одновременное незначительное понижение выхода. При этом наблюдается также уменьшение разницы в вязкостях у полимеров одного диамина с различными кислотами (№ 1, 2, 13, 14, 15, 16); последнее помимо ускорения диффузии, возможно, связано с несколько большей реакционной способностью этих аминов и, следовательно, меньшим влиянием различия в скоростях гидролиза хлорангидридов кислот.

Полученные данные не позволяют сделать какие-либо выводы о влиянии строения исходных диаминов на вязкость полимеров; однако нельзя не отметить повышенные вязкости полимеров на основе алкилированных в

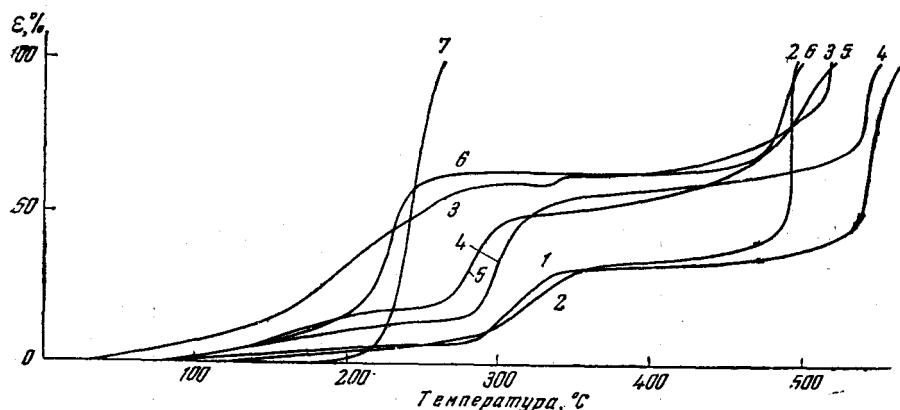


Рис. 1. Термомеханические кривые полиамидов себациновой кислоты и ароматических диаминов, полученных поликонденсацией на границе фаз:
 1 — *n*-фенилендиамин; 2 — бензидин; 3 — 4,4'-диаминодифенилметан; 4 — 4,4'-диаминодифенилэтан;
 5 — толидин; 6 — 4,4'-диаминодитолилметан; 7 — *n*-ксилилендиамин

ядре диаминов (№ 6, 10) и терефталевой кислоты, что, по-видимому, связано с ослаблением межцепного взаимодействия и соответствующим разрыванием структуры.

Несколько странной является плохая растворимость полимеров этих же диаминов с себациновой кислотой (№ 5, 9).

Наконец, следует отметить, что вязкости продуктов поликонденсации в расплаве лежат приблизительно на том же уровне; в данном случае различные по своему характеру факторы (величина и форма молекул при межфазной поликонденсации, деструктивные процессы при поликонденсации в расплаве) препятствуют получению высокомолекулярных полимеров в равной степени.

Из-за очень плохой растворимости полученных полимеров провести сравнительное исследование молекулярно-весового распределения, которое могло бы позволить разобраться более тщательно в свойствах полимеров и механизме течения реакции, оказалось невозможным.

Термомеханические кривые, представленные на рис. 1 и 3, *a* и *b*, сняты на приборе Цетлина [6] при скорости повышения температуры 70° в час и нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 0,4 мм.

На рис. 1 представлены термомеханические кривые полимеров, полученных с использованием хлорангидрида себациновой кислоты; большая часть из них имеет два интервала нарастания деформации — в области температур 230—340° и выше 460—470°. Наиболее жесткими являются полимеры на основе *n*-фенилендиамина и бензидина; увеличивающее подвижность цепи введение — CH₂CH₂-мостика между фенильными ядрами в 4,4'-диаминодифенилэтане приблизительно соответствует введению двух метильных заместителей в ядро (толидин). Термомеханические кривые

полимеров на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диаминодитолилметана весьма схожи, влияние метильных заместителей здесь значительно менее заметно, чем у пары бензидин—толидин; некоторая размытость кривой полимера из диаминодифенилметана возможно связана с наличием в исходном продукте следов 2,4-изомера. Значительно большая термостойкость полимера из *n*-фенилендиамина сравнительно с остальными объясняется наивысшей концентрацией NHCO-групп.

Первый подъем на кривой деформации лежит приблизительно в области плавления полимеров, определенной в капилляре (она обозначена на кривой значком \times); как правило, температура плавления лежит несколько выше температуры течения полимера, которая определяется под нагрузкой. Лишь у полимера бензидина температура плавления лежит значительно выше, что пока не находит объяснения.

Однако процесс плавления, приводящий к необратимому течению в случае частично кристаллических полимеров, такими являются полiamиды, не развивается до конца, и наблюдается прекращение роста деформации. Предположив, что это связано с деструктивным сплавлением цепей полимеров, мы исследовали термоустойчивость данных полимеров по упрощенной методике [7] путем нагревания образцов в атмосфере аргона и измерения давления образующихся при деструкции газообразных продуктов; скорость подъема температуры была выбрана, как и при снятии термомеханических кривых, равной 70° в час. Кривые разложения (рис. 2) показывают, что интенсивное газовыделение наблюдается также в области температур первого подъема на кривой деформации. Все это, а также сильное ухудшение растворимости прогретых до 300 — 330° образцов полимеров, позволяет связать прекращение роста деформации выше 340° сопровождающимися деструкцию процессами сплавки, уже наблюдавшимися ранее рядом авторов [8]. В этом случае второй подъем на кривой деформации связан, по-видимому, с окончательным разложением, «выгоранием» образца и потерей прочности; это подтверждается полным исчезновением образца к концу испытания в ряде случаев, и может быть связано с наличием следов кислорода в азоте, пропускаемом во время снятия кривой.

Это представление о связи термомеханических кривых с процессами деструкции подтверждается и термомеханическими кривыми политерафталамидов, которые изображены на рис. 3, *a* (продукты межфазной поликонденсации) и рис. 3, *b* (продукты поликонденсации в расплаве).

На этих кривых первый скачок деформации отсутствует у всех образцов, за исключением полимеров 4,4'-диаминодифенилэтана и 4,4'-диаминодитолилметана, что связано с исключительной жесткостью, малоподвижностью цепей этих ароматических полимеров. Температурная область развития деформации у них совпадает с областью второго подъема на рис. 1, т. е. с областью термического распада; возможно, что течение собственно полимера расположено в области еще более высоких температур и не может наблюдаться в чистом виде из-за термического распада.

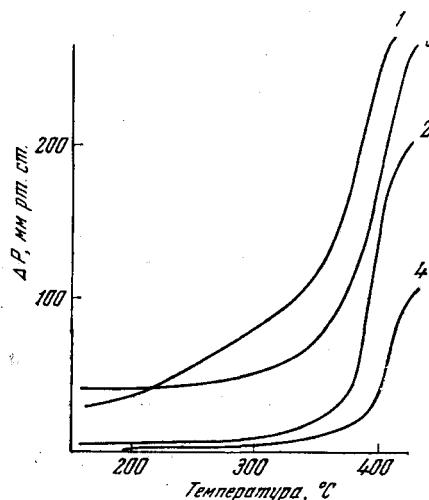


Рис. 2. Кривые разложения полiamидов себациновой кислоты и ароматических диаминов, полученных поликонденсацией на границе фаз.

Обозначения те же, что и на рис. 1

На этих кривых первый скачок деформации отсутствует у всех образцов, за исключением полимеров 4,4'-диаминодифенилэтана и 4,4'-диаминодитолилметана, что связано с исключительной жесткостью, малоподвижностью цепей этих ароматических полимеров. Температурная область развития деформации у них совпадает с областью второго подъема на рис. 1, т. е. с областью термического распада; возможно, что течение собственно полимера расположено в области еще более высоких температур и не может наблюдаться в чистом виде из-за термического распада.

Характер кривых для полимеров бензидина и толидина на рис. 3, а и б очень схож; по-видимому, замена второго компонента более жестким (терефталевая кислота вместо себациновой) снижает влияние заместителей в ядре (ср. с кривыми на рис. 1). Следует отметить, что в цепях сильно ароматизированных полиамидов, какими является большинство полученных нами терефталамидов, заметно сильное снижение роли водородных связей, количество которых уменьшается как из-за жесткости полимерных цепей, ограничивающей возможности деформации в результате сильного взаимодействия ароматических ядер, так и из-за пространственных затруднений, препятствующих сближению NHCO-групп. Это находит подтверждение в большом сходстве термомеханических кривых полимеров *n*-фенилендиамина и диаминодифенилметана, где повышенная концентрация пептидных групп дает почти такой же эффект, как простое разбавление фенильных ядер метиленовыми мостиками, а также в общем снижении влияния концентрации пептидных групп в ряду ароматических терефталамидов по сравнению с полисебацинамидаами. Ранее это уже отмечалось Хиллом [9], и полученные результаты подтверждают его предположение о специфическом действии *n*-фениленовых звеньев.

Относительно меньшая деформируемость продуктов поликонденсации в расплаве может быть связана с наличием слабого спивания в результате длительного пребывания при высокой температуре в процессе получения полимера.

Термомеханические кривые полимеров *n*-ксилилендиамина заметно отличаются от кривых полимеров на основе ароматических диаминов. У полимера с себациновой кислотой можно предполагать наличие кристаллической фазы — он дает картину относительно резкого течения, правда несколько растянутого по температуре, но характерного для кристаллических полимеров. Полимер с терефталевой кислотой обладает довольно высокой деформируемостью, связанной с наличием метиленовых мостиков между ядром и аминогруппой, однако и он выше 340—350° перестает деформироваться и около 400° разрушается. Как и у полимеров ароматических диаминов с себациновой кислотой, первый подъем кривой деформации лежит около температуры плавления; одновременно полимер трехмеризуется, но окончательное разложение наступает несколько раньше.

С помощью рентгеновского аппарата УРС-50-И на фильтрованном медном излучении были сняты кривые распределения интенсивности по углам рассеяния рентгеновских лучей; образцы в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 1,5—2,0 мм готовили путем таблетирования порошкообразных полимеров удельным давлением около 500 кГ/см² на холоду. Полученные кривые интенсивности дают некоторое представление о строении исследуемых полимеров. На основании углов рассеяния рентгеновских лучей, которым соответствуют максимумы на полученных кривых, были подсчитаны соответствующие им межплоскостные расстояния в упорядоченных областях полимеров; о степени молекулярной упорядоченности полимеров мы судили по величине наиболее характерных максимумов на кривых интенсивности.

У большинства полимеров характер кривых позволяет предполагать наличие значительных областей упорядоченности. Особенно это заметно у полимеров *n*-фенилендиамина и бензидина с терефталевой кислотой (полученных обоими методами), в несколько меньшей степени — у полимеров диаминодифенилэтана с обеими кислотами и *n*-ксилилендиамина с себациновой кислотой. Некоторые полимеры, в частности полимеры диаминодитолилметана, содержащие заместители в ядре, дают картину более характерную для полимеров аморфного строения; высокой упорядоченности у них не наблюдается.

Ряд полиамидов с ожидавшейся высокой кристалличностью был подвергнут двухчасовому нагреванию при 200°; это нагревание не привело

к качественным изменениям в кривых интенсивности, однако интенсивность некоторых более характерных максимумов при этом возросла, что указывает на увеличение степени кристалличности при повышенной температуре не только полимеров себациновой кислоты, но даже очень

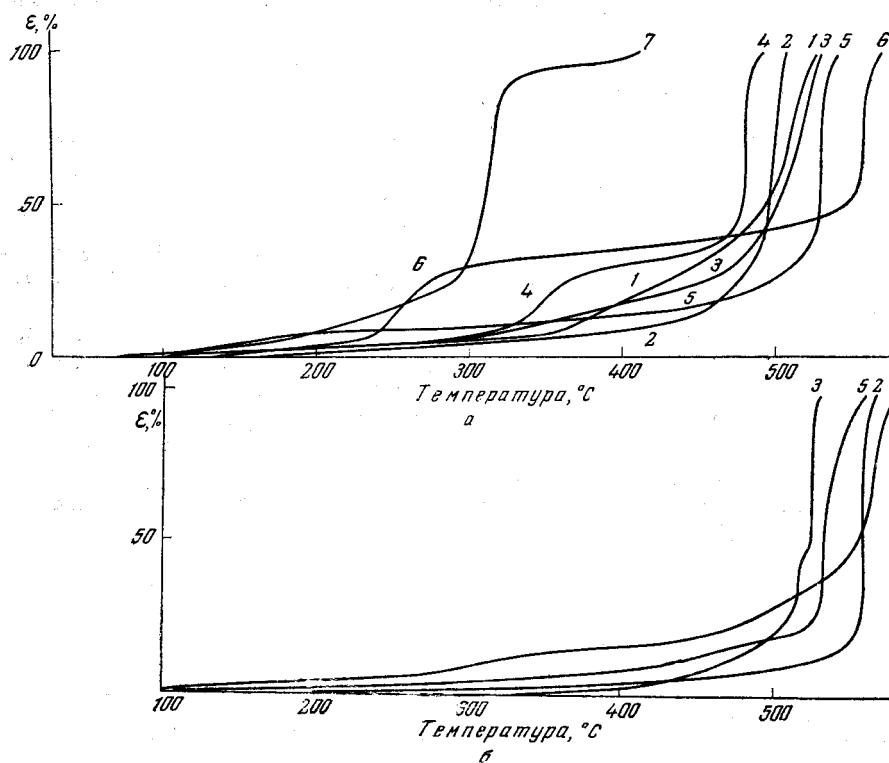


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамидов терефталевой кислоты и ароматических диаминов: *а* — полученных поликонденсацией на границе фаз; *б* — полученных поликонденсацией в расплаве.

Обозначения те же, что и на рис. 1

жестких политефталамидов. Характер кривых интенсивности для полиамидов, полученных различными методами, очень близок; правда, некоторые из характерных максимумов имеют различную интенсивность,

Таблица 2

Характерные значения межплоскостных расстояний некоторых полиамидов

Диамин	Кислота	Межплоскостные расстояния, Å
<i>n</i> -Фенилендиамин	Терефталевая	4,33; 3,90; 3,16
4,4'-Диаминодифенил	»	4,46; 4,17; 3,20 ¹
<i>n</i> -Ксилилендиамин	Себациновая	4,98; 4,33 ² ; 3,92

¹ Характерно для большинства полимеров терефталевой кислоты.

² Характерно для большинства полимеров себациновой кислоты.

но полученные результаты не позволяют утверждать, что один из методов дает полимеры с более высокой упорядоченностью или влияет на структуру полученных полимеров. Поскольку молекулярная упорядоченность зависит не только от химического строения, но и от ряда факторов технологического порядка и может меняться в широких пределах в за-

висимости от обработки материала [10], то она требует специального, более детального исследования. Константы, полученные из кривых некоторых характерных полимеров, приведены в табл. 2.

Авторы приносят искреннюю благодарность руководителю рентгеновской группы НИИПМ А. В. Ермолиной за большую помощь в снятии и расшифровке рентгеновских кривых интенсивности.

Выводы

1. Определены удельные вязкости ряда полиамидов, полученных из ароматических диаминов и себациновой и терефталевой кислот различными методами (поликонденсацией в расплаве и на границе фаз), и установлено, что они отличаются незначительно.

2. Предложено объяснение малой вязкости растворов полученных продуктов как результата жесткости структуры исходных компонентов и полимеров.

3. Изучены термомеханические свойства полученных полимеров, а также их температуры разложения; найдено, что полимеры ведут себя как жесткие термостойкие пластики и деструктируются при температурах $\sim 500^\circ$, не переходя в высокоэластическое состояние.

4. Исследованы кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей и установлено, что большинство полимеров обладает высокой упорядоченностью структуры, меняющейся в зависимости от строения исходных веществ.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
2. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская, Высокомолек. соед., 2, 899, 1960.
3. W. N. Dawyodoff, Bestimmung Molekulargewicht von Polyamiden, Verlag technick, Berlin, 1954.
4. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Г. К. Генкина, Л. Б. Дынина, Высокомолек. соед., 3, 1524, 1961.
5. R. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, И. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лабор., 22, 352, 1956.
7. О. Я. Федотова, С. А. Закощиков, Пластмассы, 1960, № 5, 64.
8. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959; В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 56, 597, 1947.
9. О. В. Edgarr, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952.
10. M. Müller, R. Pflüger, Kunststoffe, 60, 203, 1960.

SOME PROPERTIES OF AROMATIC AND ARYLALIPHATIC POLYAMIDES PREPARED BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION. III.

O. Ya. Fedotova, M. L. Kerber, I. P. Losev

Summary

A number of properties of polyamides obtained from aromatic diamines and sebacic and terephthalic acids by polycondensation in the melt or at the interfacial boundary has been investigated. Based on the results of the viscosity of the polymers some considerations have been given on certain specific features of interfacial condensation with aromatic components. From the thermomechanical properties of the polymers and their degradation temperatures it was concluded that they are rigid, thermally stable plastics, degrading at 500° with transition into the high elastic state. A study of the X-ray scattering intensity distribution curves indicated the presence of a highly ordered structure among most of the polymers, but changing with change in structure of the initial molecules.