

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

IV. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ
КСИЛИЛЕНДИАМИНОВ, ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА И АДИПИНОВОЙ
КИСЛОТЫ

*С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, К. З. Гумаргалиева,
Л. В. Павлитецко*

В настоящее время синтезировано и исследовано огромное количество смешанных полимеров. Используя различные мономеры, меняя их соотношения, можно получать сополимеры с желаемыми свойствами. Получено также большое число смешанных полиамидов, многие из которых нашли практическое применение [1].

Смешанные полиамиды на основе ксилилендиаминов исследованы совершенно недостаточно, в литературе имеются о них лишь отрывочные сведения. Так, имеются указания в патентной литературе [2] о получении смешанных полиамидов из *m*-ксилилендиамина и смеси кислот: терефталевой и изофталевой, адипиновой и терефталевой. Коршак и сотрудники [3] синтезировали сополимеры на основе смесей *n*-ксилилендиамина с гексаметилендиамином и *n*-ксилилендиамина с декаметилендиамином и себациновой кислотой.

Нами предпринято систематическое исследование смешанных полимеров, образующихся при взаимодействии смесей *n*- и *m*-ксилилендиаминов и гексаметилендиамина с адипиновой кислотой. Выбор объектов обусловлен предположением, что введение в цепь алифатического полиамида из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты ароматических циклов при определенных структурных соответствиях будет способствовать повышению теплостойкости смешанных полимеров. Несомненный интерес представляет также изучение закономерностей изменения некоторых свойств смешанных полимеров из *n*- и *m*-ксилилендиаминов. Все указанные типы смешанных полимеров в литературе не описаны.

Смешанные полимеры на основе *n*- и *m*-ксилилендиаминов были получены поликонденсацией смеси соответствующих исходных солей диаминов с адипиновой кислотой, взятых в определенных соотношениях. Для изучения свойств сополимеров были выбраны следующие молярные соотношения диаминов: 95:5, 80:20, 65:35, 50:50, 35:65, 20:80, 5:95.

Соли *n*- и *m*-ксилилендиаминов с адипиновой кислотой были получены смешением водно-спиртовых растворов диамина и кислоты, как это было описано ранее [4]. После перекристаллизации из водного спирта соли имели следующие температуры плавления: соль адипиновой кислоты и *n*-ксилилендиамина (АпК) 233°; соль адипиновой кислоты и *m*-ксилилендиамина (АмК) 186—187°; соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (АГ) 192—193°. Водные растворы солей имели строго нейтральную реакцию по крезоловому красному и pH 7,0±0,2. Элементарный состав совпадал с вычисленным в пределах точности микрометода.

Поликонденсацию проводили при нагревании смеси солей в токе азота, причем температуру поддерживали выше температуры плавления образующегося продукта, но не выше 270°. Если температура плавления получающегося полимера была выше 270°, то начальную стадию поликонден-

сации проводили в растворе крезола, который затем отгоняли и реакцию заканчивали при нагревании в вакууме (1—2 мм) в течение 2—3 час.

Элементарный анализ сополимера из смеси АпК и АГ

| Состав исходной смеси диаминов, мол. % | | Состав полученного смешанного полиамида, % | | | | | |
|--|--------------------|--|------|-------|-----------|------|------|
| | | найдено | | | вычислено | | |
| <i>n</i> -ксилилендиамин | гексаметилендиамин | C | H | N | C | H | N |
| 5 | 95 | 63,66 | 9,75 | 11,98 | 65,0 | 9,31 | 11,9 |
| | | 63,16 | 9,73 | 12,12 | | | |
| 20 | 80 | 64,38 | 9,32 | 11,80 | 64,6 | 9,2 | 12,1 |
| | | 64,04 | 9,24 | 11,81 | | | |
| 35 | 65 | 63,62 | 8,91 | 11,68 | 64,9 | 8,81 | 12,0 |
| | | 63,58 | 8,93 | 11,38 | | | |
| 50 | 50 | 66,0 | 8,83 | 11,20 | 66,1 | 8,47 | 11,8 |
| | | 66,29 | 8,80 | 11,16 | | | |
| 65 | 35 | 65,61 | 8,46 | 11,41 | 66,7 | 8,10 | 11,7 |
| | | 65,93 | 8,16 | 11,56 | | | |
| 80 | 20 | 67,05 | 7,89 | 10,53 | 67,4 | 7,7 | 11,5 |
| | | 67,50 | 8,13 | 10,77 | | | |
| 95 | 5 | — | — | 10,66 | — | — | 11,4 |
| | | | | 10,63 | | | |

Данные элементарного анализа полученных полиамидов, приведенные в таблице, показывают, что состав их достаточно близко совпадает с вычисленными.

Для всех синтезированных сополимеров были сняты термомеханические кривые на приборе Цетлина [6], определены температуры плавления по Флори [5] и характеристические вязкости растворов в крезоле или концентрированной серной кислоте. Для некоторых образцов были определены молекулярные веса методом светорассеяния.

Все смешанные полиамиды на основе ксилилендиаминов и гексаметилендиамина являются твердыми, прочными, роговидными веществами, нерастворимыми в обычных растворителях. Из расплава сополимеров можно получить полупрозрачные нити, которые вытягиваются на холода на 300—400% с образованием прочных волокон.

На рис. 1, а, б и в приведена зависимость деформации сжатия от температуры для смешанных полиамидов различного состава.

На рис. 2, а, б и в показана зависимость температуры плавления по Флори, а также температур размягчения и течения от состава. При этом за температуру размягчения принимали температуру, при которой деформация составляла 5%, а за температуру течения — температуру, при которой деформация была равна 50%.

Как видно из рис. 1, а и 2, а, в системе АмК и АпК температура плавления или течения непрерывно повышается с увеличением доли остатков *n*-ксилилендиамина в полиамиде. Это указывает на то, что в кристаллической области имеется изоморфное замещение остатков *n*-ксилилендиамина и *m*-ксилилендиамина.

Ход кривой температуры размягчения в зависимости от состава имеет заметно выраженный минимум при соотношении АмК : АпК = 40 : 60, что, по-видимому, объясняется наличием значительного количества аморфного полимера при этом соотношении.

Известно [7], что явление изоморфного замещения в сополимерах встречается обычно в тех случаях, когда линейные размеры исходных мономеров относительно близки, что позволяет их остаткам взаимно замещаться в кристаллической решетке полимера. Поскольку линейные размеры *n*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина весьма близки между со-

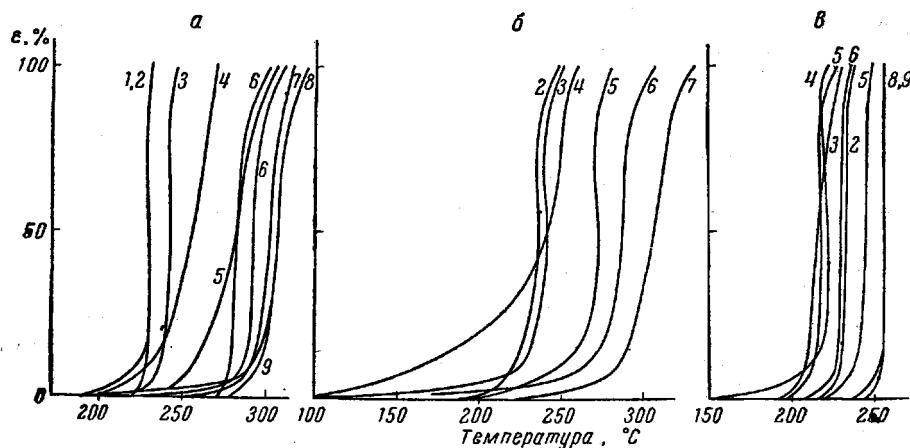


Рис. 1. Термомеханические свойства смешанных полиамидов: а — сополимера *m*- и *n*-ксилилендиаминов с адипиновой кислотой; б — сополимера гексаметилендиамина и *n*-ксилилендиамина с адипиновой кислотой; в — сополимера *m*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с адипиновой кислотой:

1 — однородный полиамид; молярное соотношение диаминов, 2 — 95 : 5; 3 — 80 : 20; 4 — 60 : 40; 5 — 50 : 50; 6 — 40 : 60; 7 — 20 : 80; 8 — 5 : 95; 9 — однородный полиамид; на рис. 1, а, в — соотношение 65 : 35; 6 — 35 : 65

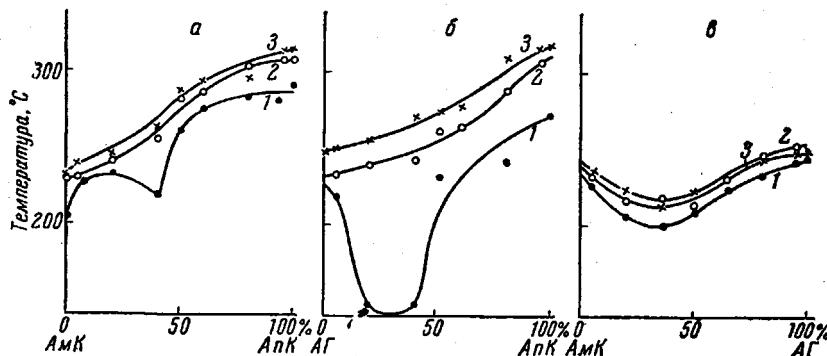


Рис. 2. Зависимость температур размягчения (1), течения (2) и плавления по Флори (3) от состава для смешанных полиамидов:

а — сополимер *m*- и *n*-ксилилендиаминов с адипиновой кислотой; б — сополимер гексаметилендиамина и *n*-ксилилендиамина с адипиновой кислотой; в — сополимер *m*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с адипиновой кислотой

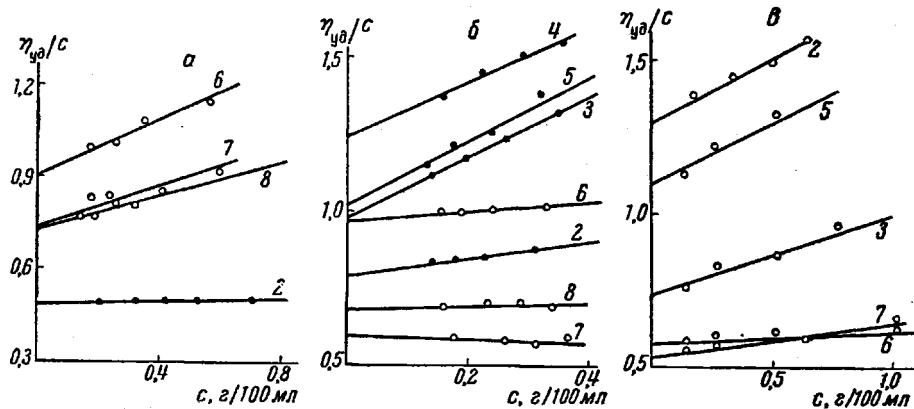


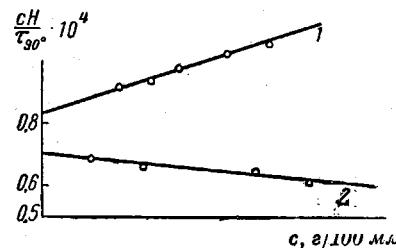
Рис. 3. Вязкость растворов смешанных полиамидов:

а — сополимер *m*- и *n*-ксилилендиамина с адипиновой кислотой; б — сополимер *m*-ксилилендиамина и *n*-ксилилендиамина с адипиновой кислотой; в — сополимер *m*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с адипиновой кислотой. Обозначения те же, что и на рис. 1

бой ($7,32\text{\AA}$ и $8,55\text{\AA}$ соответственно), то можно было ожидать проявления изоморфного замещения и в этом ряду смешанных полиамидов. Действительно, как видно из рис. 1, б и 2, б, температура плавления или течения смешанных полиамидов, полученных из *n*-ксилилендиамина, гексаметилендиамина и адииновой кислоты, также повышается с увеличением содержания остатков *n*-ксилилендиамина. В данной системе на кривой зависимости температуры размягчения от состава (рис. 2, б) имеется минимум, указывающий на образование аморфного сополимера при соотношениях АГ : АпК, близких к 30 : 70.

Рис. 4. Определение молекулярного веса смешанных полиамидов методом светорассеяния:

1 — полиамид из *m*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с адииновой кислотой (1 : 1) в этиленхлоргидрине; 2 — полиамид из *m*- и *n*-ксилилендиаминов с адииновой кислотой при молярном соотношении диаминов 4 : 1 в смеси этиленхлоргидрина с монохлоруксусной кислотой



Температура плавления или течения смешанных полиамидов, синтезированных из *m*-ксилилендиамина, гексаметилендиамина и адииновой кислоты, изменяется в зависимости от состава иначе, чем в предыдущих сополимерах. На кривых имеется минимум, приходящийся на среднее соотношение исходных диаминов (рис. 1, в и 2, в). Это отличие от рассмотренных ранее случаев может быть обусловлено, с одной стороны, существенным отличием линейных размеров диаминов ($6,59\text{\AA}$ для *m*-ксилилендиамина и $8,55\text{\AA}$ для гексаметилендиамина), а с другой стороны, — нарушением осевой симметрии макромолекулы ядром *m*-ксилилендиамина.

В довольно широком интервале соотношений диаминов имеется значительная доля кристаллического полимера. При средних соотношениях постепенно повышается доля аморфного полимера, что находит отражение на плавном ходе кривой температуры размягчения.

Синтезированные смешанные полиамиды удовлетворительно растворяются лишь в крезоле или концентрированной серной кислоте. Для определения характеристических вязкостей были использованы как крезольные, так и сернокислотные растворы полимеров. Как видно из рис. 3, наклон кривых зависимости приведенной вязкости от концентрации имеет нормальный вид, а характеристические вязкости лежат в пределах 0,5—1,3 дл/г.

Исследование других растворителей показало, что в этиленхлоргидрине растворяется смешанный полиамид из *m*-ксилилендиамина, гексаметилендиамина и адииновой кислоты, полученный при соотношении диаминов 1 : 1. В смеси этиленхлоргидрина (60%) и монохлоруксусной кислоты (40%) растворяется сополимер из *n*- и *m*-ксилилендиаминов и адииновой кислоты, полученный при молярном соотношении диаминов 1 : 4. Определение молекулярных весов этих смешанных полиамидов методом светорассеяния показало, что молекулярный вес первого сополимера равен 11 800, а второго 14 200 (рис. 4).

Выводы

1. Поликонденсацией смеси *n*- и *m*-ксилилендиаминов, смеси *n*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина, смеси *m*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с адииновой кислотой получены смешанные полиамиды, большинство из которых способно образовывать прочные прозрачные волокна.

2. Установлено, что температура плавления и течения сополимеров *n*- и *m*-ксилилендиаминов, *n*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с

адипиновой кислотой возрастает с ростом содержания в смешанном полиамиде молекулярного остатка *n*-ксилилендиамина, а температура размягчения имеет ярко выраженный минимум.

3. Найдено, что кривая зависимости температуры плавления и течения от состава для сополимера из смеси *m*-ксилилендиамина и гексаметилендиамина с адипиновой кислотой имеет минимум при соотношении диаминов 1 : 1.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
2 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1958, стр. 67.
2. Англ. пат. 766927, 1957; Chem. Abstrs., 51, 10122, 1957.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 1, 495, 1959.
4. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Н. Хасанова, К. З. Гумаргалиева, К. Д. Сагинтаева, Высокомолек. соед., 3, 699, 1961.
5. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2018, 1950.
6. Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лабор., 22, 352, 1956.
7. O. B. Edggar, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952; F. B. Cramer, R. G. Beaman, J. Polymer Sci., 21, 237, 1956.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESIS

IV. THE SYNTHESIS OF MIXED POLYAMIDES ON THE BASIS OF XYLYLENE-AND HEXAMETHYLENE DIAMINES AND ADIPIC ACID

S. R. Rafikov, B. A. Zhubanov, K. Z. Gumargaliyeva, L. V. Pavlitenko

Summary

Mixed polyamides have been synthesized from *p*- and *m*-xylylenediamines, *m*-xylylenediamine and hexamethylenediamine mixture and adipic acid, and their properties have been investigated. Most of the polyamides can form strong, transparent fibers. It has been shown that the melting point of the *p*-xylylene-containing polymers rises with increasing content of *p*-xylylenediamine residues, indicating isomorphous substitution. In the system *m*-xylylenediamine-hexamethylenediamine-adipic acid the melting point exhibits a well defined minimum. The softening point goes through a minimum in all cases.