

УДК 541.64+678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

XI. СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ *m*-КСИЛИЛЕНДИАМИНА,
АДИПИНОВОЙ, АМИНОЭНАНТОВОЙ И АМИНОУНДЕКАНОВОЙ
КИСЛОТ

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

В последнее время большое внимание уделяется жирноароматическим диаминам — ксилилендиаминам как исходным веществам для синтеза термостойких полиамидов. Среди них большой интерес представляют полиамиды на основе *m*-ксилилендиамина [1].

Нами ранее было показано [2], что на основе *m*-ксилилендиамина могут быть получены как однородные, так и смешанные полиамиды, могущие иметь определенный практический интерес. Целью настоящей работы явилось исследование свойств смешанных полиамидов, полученных из *m*-ксилилендиамина и адипиновой кислоты с аминокислотами — аминогенантовой (АЭ) и аминоундекановой (АУ). Как известно, эти кислоты в настоящее время становятся доступными исходными соединениями [3].

Синтез смешанных полиамидов осуществляли поликонденсацией смеси соли *m*-ксилилендиамина и адипиновой кислоты (АмК) [2] с соответствующей аминокислотой в обычных условиях без растворителей, в токе азота при 250—260° в течение 6 час. Для исследования были выбраны следующие молярные соотношения исходных мономеров: АмК : аминокислота = 100 : 0; 95 : 5; 80 : 20; 65 : 35; 50 : 50; 35 : 65; 20 : 80; 5 : 95; 0 : 100.

Нами исследовались термомеханические свойства полученных смешанных полиамидов, определялись температуры плавления по Флори и характеристические вязкости их в *m*-крезоле в вискозиметре с висящим уровнем [4].

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2 и на рисунке *a* и *b*.

Как видно из табл. 1, свойства смешанного полиамида из АмК и АЭ в значительной степени зависят от состава сополимера. Однородные полиамиды из АмК или АЭ и смешанные полиамиды с небольшим содержанием второго компонента являются твердыми непрозрачными роговидными веществами. С увеличением содержания второго компонента смешанный полиамид постепенно становится бесцветным и прозрачным. Так, если при молярном соотношении АмК : АЭ = 95 : 5 смешанный полиамид является роговидным, непрозрачным веществом, то уже при соотношении 80 : 20 он оказался слегка окрашенным прозрачным полимером с т. пл. 222°. Прозрачные бесцветные стекловидные сополимеры получены и при соотношении АмК : АЭ = 65 : 35, 50 : 50, 35 : 65. Дальнейшее увеличение доли АЭ приводит снова к непрозрачному роговидному полимеру.

Внешнее изменение свойства смешанного полиамида от состава сопровождается и изменением температуры плавления сополимеров. Как видно из табл. 1, температура плавления по мере увеличения доли одного из компонентов постепенно снижается и достигает минимума при экви-

молекулярном соотношении исходных веществ. Так, если полиэнантамид имеет температуру плавления 223°, а поли-*m*-ксилленадиинамид — 243—245°, то смешанный полиамид из АмК и АЭ при соотношении 1 : 1 имеет т. пл. 177—190°. При этом температуры плавления смешанных полимидов, в отличие от гомополимеров, сильно растянуты.

Таблица 1

Общая характеристика полиамидов из АмК и аминоэнантовой кислоты (АЭ)

| Молярное соотношение исходных веществ АмК : АЭ | Выход пересажденного полиамида, % | [η], дл/г | Т. пл., °С | Свойства полимера |
|--|-----------------------------------|-----------|------------|----------------------------------|
| 0 : 100 | — | — | 223 | Роговидный белый |
| 5 : 95 | 91 | 1,8 | 217—223 | То же |
| 20 : 80 | 88,5 | 1,72 | 187—196 | Слабо окрашенный, полупрозрачный |
| 35 : 65 | 87,7 | 1,3 | 185—195 | Бесцветный прозрачный |
| 50 : 50 | 86,0 | 1,55 | 177—190 | То же |
| 65 : 35 | 85,8 | 1,51 | 192—200 | » » |
| 80 : 20 | 84,5 | 0,84 | 219—222 | Окрашенный полупрозрачный |
| 95 : 5 | 86,0 | — | 234—236 | Твердый роговидный |
| 100 : 0 | 92,0 | 0,9 | 240—244 | То же |

Аналогичная зависимость температуры плавления от состава наблюдается и для смешанного полиамида из АмК и АУ, хотя понижение температуры плавления здесь выражено менее ярко (табл. 2). В обоих случаях, как показано в таблицах, образуется бесветный прозрачный смешанный полиамид, не кристаллизующийся при длительном хранении.

Таблица 2

Общая характеристика полиамидов из АмК и аминоундекановой кислоты (АУ)

| Молярное соотношение исходных веществ | | Выход пересажденного полиамида, % | [η], дл/г | Т. пл., °С | Свойства полимера |
|---------------------------------------|-----|-----------------------------------|-----------|------------|-----------------------|
| АмК | АУ | | | | |
| 0 | 100 | 93,5 | — | 193 | Белый роговидный |
| 5 | 95 | 98,3 | — | 182—189 | То же |
| 20 | 80 | 98,5 | 1,0 | 188—215 | » » |
| 35 | 65 | 91,7 | 0,77 | 183—207 | Бесцветный прозрачный |
| 50 | 50 | 88,3 | 1,1 | 182—220 | То же |
| 65 | 35 | 97,5 | 1,0 | 191—200 | » » |
| 80 | 20 | 96,5 | 0,98 | 211—220 | » » |
| 95 | 5 | 72,0 | 0,78 | 230—233 | Белый роговидный |
| 100 | 0 | 92,0 | 0,9 | 240—244 | То же |

При крайних соотношениях мономеров, и только когда молярная доля аминокислоты составляет порядка 5 и 95 %, смешанный полиамид является роговидным и имеет кристаллическую структуру, как и соответствующие гомополиамиды.

Как видно из термомеханических кривых смешанных полиамидов (рисунок, *a* и *b*), изменение внешних свойств сополимеров в зависимости от состава связано с глубокими структурными изменениями полимера. Гомополимер из *m*-ксиллендиамина и адипиновой кислоты (рисунок *a*, кривая 1) и гомополимер из АЭ (кривая 9) являются высококристаллическими веществами с резко выраженной температурой течения. Смешанный полиамид, в котором содержание второго компонента не превышает 5 мол. %, также сохраняет кристаллическую структуру (кривые 2 и 8). Однако уже при содержании в сополимере из АмК и АЭ 20 мол. % послед-

ней, температура размягчения резко снижается, появляется площадка высокоэластического состояния (кривая 3), характерная для аморфных полимеров. Картина полной аморфной структуры сохраняется и при молярном соотношении исходных мономеров 65 : 35 (кривая 4). Дальнейшее увеличение содержания АЭ в сополимере (кривые 5—7) способствует постепенному увеличению доли кристаллической структуры.

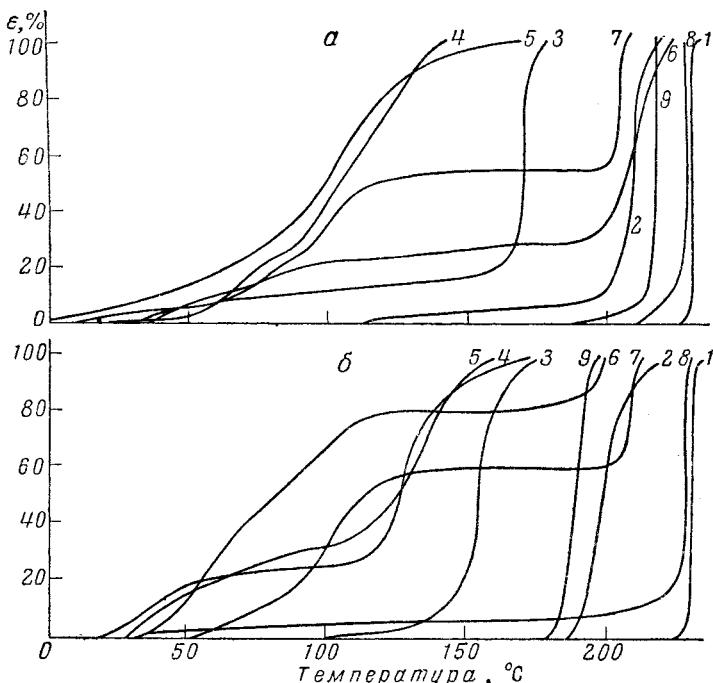


Рис. 1. Термомеханические кривые смешанных полиамидов:
а — АмК с аминоэнантовой кислотой; б — с аминоундекановой кислотой.

Молярное соотношение компонентов: 1—100 : 0; 2—95 : 5; 3—80 : 20;
4—65 : 35; 5—50 : 50; 6—35 : 65; 7—20 : 80; 8—5 : 95; 9—0 : 100

Изучение термомеханических свойств смешанных полиамидов, полученных из *m*-ксилилендиамина, адипиновой кислоты и АУ кислот с различным соотношением исходных компонентов показывает, что и в этом случае структура сополимера претерпевает существенные изменения в зависимости от состава смешанного полиамида (рисунок, б).

В отличие от предыдущего случая, смешанный полиамид из АмК и АУ уже при содержании 5 мол. % АУ частично теряет кристаллическую структуру (кривая 2). При средних соотношениях АмК и АУ термомеханические кривые имеют характерную для аморфных полимеров площадку высокоэластического состояния, которая сохраняется и при соотношении АмК : АУ = 65 : 36. Смешанный сополимер вновь имеет кристаллическую структуру только при соотношении компонентов АмК : АУ = 5 : 95.

При сравнении термомеханических кривых обеих серий можно заметить, что при поликонденсации АмК с АЭ и АУ полиамид из АмК с АУ имеет большую склонность к образованию аморфных полимеров. Повидимому, это различие обусловливается тем, что введение в цепь кристаллического однородного полимера из *m*-ксилилендиамина и адипиновой кислоты остатка АУ, обладающей длиной углеродной цепочки, приводит к более резкому нарушению структуры сополимера, чем такое же количество АЭ с более короткой цепью.

Авторы выражают благодарность Д. В. Сокольскому и Б. В. Суворову за предоставление *m*-ксилилендиамина.

Выводы

Поликонденсацией соли *m*-ксилилендиамина и адициновой кислоты с аминоэнантовой и аминоундекановой кислотами получен ряд смешанных полiamидов и изучены закономерности изменения свойств в зависимости от состава.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
7 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Müller, R. Pflüger, Химия и технол. полимеров, № 1, 67, 1961; E. F. Curlston, F. G. Lum, Industr and Engng Chem., 49, 1239, 1957; Итал. пат. 576650; Chem. Abstrs., 53, 14588, 1959; J. C. Martin, J. A. Caldwell, пат. США 2937162; Chem. Abstrs., 54, 17962, 1960.
2. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Н. Хасанова, К. З. Гумаргалиева, Р. Д. Сагинтаева, Высокомолек. соед., 3, 699, 1961; С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, К. З. Гумаргалиева, Л. В. Павлитеенко, Высокомолек. соед., 4, 414, 1962.
3. А. Н. Несмейнов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, Ж. общ. хими, 27, 2418, 1957.
4. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESES. XI. MIXED POLYAMIDES BASED
ON *m*-XYLYLENEDIAMINE AND ADIPIC, AMINOENANTHIC
AND AMINOUNDECANOIC ACIDS

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

S u m m a r y

Mixed polyamides of varying composition have been synthesized by polycondensation of the salt of *m*-xylylenediamine and adipic acid with aminoenanthic and aminoundecanoic acids. It has been found that transparent glassy polymers of amorphous structure are formed over a large range of component ratios.