

## ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XVIII. О ПОЛУЧЕНИИ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ ПРИ СПЛАВЛЕНИИ  
ОДНОРОДНЫХ ПОЛИАМИДОВ

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин

Обменные реакции, протекающие между молекулами гетероцепных полимеров в процессе поликонденсации, играют существенную роль, определяя фракционный состав получаемых полимеров, а также весь комплекс присущих им свойств. Как было показано нами [1], Бернадской и Кудрявцевым [2], Михайловым и Клесманом [3], Кларе [4] и другими авторами [5], при нагревании однородных полиамидов в результате обменных реакций происходит образование смешанного полиамида, состав которого определяется соотношением исходных полиамидов. Однако эта реакция еще не была исследована достаточно подробно из-за ряда экспериментальных трудностей.

Данное исследование проводилось на примерах полиамидов, полученных из:

- 1) полигексаметиленадипинамида (*n*-АГ), полигексаметиленазеланиамида (*n*-АЗГ) и поли- $\epsilon$ -капроамида (*n*-Кл),
- 2) полигексаметиленадипинамида (*n*-АГ) и полигексаметиленизофталамида (*n*-ФмГ).

## Экспериментальная часть

Исходные однородные полиамиды были получены в виде блоков с удельной вязкостью 0,5-%-ных растворов в трикрезоле: *n*-АГ  $\eta_{уд} = 0,65$ ; *n*-АЗГ  $\eta_{уд} = 0,68$ ; *n*-Кл  $\eta_{уд} = 0,76$ ; *n*-ФмГ  $\eta_{уд} = 0,55$ .

Полученные полимеры превращали на токарном станке в стружку толщиной 10–15  $\mu$ , которую дополнительно измельчали ножницами. Затем навески полимеров, взятые в нужном соотношении, тщательно перемешивали и запрессовывали в поликонденсационные пробирки, через которые пропускали постоянный ток азота. Для лучшего вытеснения воздуха в пробирки добавляли ~1 мл дистиллированной воды. Серию пробирок помещали в баню со сплавом Вуда при температуре 260° (для первого случая) или 270° (для второго случая). Через определенные промежутки времени вынимали по одной пробирке и охлаждали их на воздухе. Максимальная продолжительность нагревания составляла 40 час.; продолжительность нагревания считали от момента погружения пробирок в сплав Вуда. Время, необходимое для нагревания реакционной смеси до температуры бани, составляет 10–15 мин. Для полученных полимеров определяли температуру течения по термомеханическим кривым, удельную вязкость 0,5-%-ных растворов в трикрезоле и кристалличность по рентгенографическим данным. Кроме того, для первой системы определяли растворимость полимеров в этиловом спирте и стабильность полученных растворов. Для второй системы определяли содержание нерастворимой в муравьиной кислоте части полимера, а также некоторые механические характеристики.

Сначала мы исследовали обменные реакции, протекающие при нагревании полигексаметиленадипинамида, полигексаметиленазеланиамида и поли-*ε*-капроамида, взятых в весовом соотношении 1 : 1 : 2. В табл. 1 показано изменение свойств взятой системы исходных продуктов при ее нагревании. Как видно из таблицы, температура течения полимера в процессе нагревания постепенно изменяется и к концу реакции понижается с 212 до 144°, причем основное изменение происходит в течение первых 10 часов. Наблюдается изменение и других свойств получающихся продуктов: полимеры становятся более аморфными и лучше растворимыми, а растворы полимеров в этиловом спирте становятся все более стабильными и склонность их к застудневанию выражается все в меньшей степени.

Таблица 1

Изменение свойств полиамидов системы *n*-АГ—*n*-АзГ—*n*-Кл в зависимости от продолжительности нагревания

№ полимера	Продолжительность нагревания, часы	Свойства полученных полиамидов			Растворимость в этиловом спирте		Примечание
		температура течения ( $T_t$ ), °C	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	степень кристалличности, %	время застудневания 5%-ного раствора, мин.	время застудневания 15%-ного раствора	
1	1,0	212	0,58	70	—	—	Не растворяется
2	1,5	200	0,57	70	—	—	То же
3	2,0	194	0,56	70	—	—	»
4	2,5	190	0,56	70	5	—	Полимер № 4 при нагревании полностью не растворяется
5	3,0	182	0,58	60	5—7	—	
6	4,0	168	0,58	60	60—70	—	
7	6,0	163	0,61	50	140—150	—	
8	9,0	153	0,66	30	Полностью	Несколько часов	5%-ные растворы полимеров № 8—12 при длительном хранении несколько мутнеют, но не застудневают
9	14,0	150	0,66	30	не за-	8—10 сут.	
10	20,0	142	0,69	30	студне-	—	
11	30,0	138	0,70	30	вают	—	
12	40,0	144	0,71	30			

Температуру течения полимеров  $T_t$  (табл. 1 и 2) определяли из термомеханических кривых на приборе и по методике, описанной Цетлиным и др. [6]. Термомеханические кривые имеют резко выраженный вертикальный участок. Экстраполируя вертикальный участок до пересечения с температурной осью, в точке пересечения получаем температуру течения  $T_t$ .

Степень кристалличности определена рентгенографическим методом (точность метода  $\sim 10\%$ ).

За время застудневания мы принимали время с момента охлаждения раствора на воздухе до начала застудневания.

На рис. 1 показано изменение температуры течения сopolимера с увеличением продолжительности нагревания реакционной смеси, а на рис. 2 — изменение времени застудневания растворов получаемого сopolимера по мере увеличения продолжительности нагревания. Как видно из рис. 1, в первые 4 часа происходит резкое понижение температуры течения сopolимера, затем оно замедляется и после 9—10-часового нагревания температура течения практически не изменяется. Аналогичное явление наблюдается и с изменением растворимости. Как видно из рис. 2, по истечении 9 час. нагревания образцы полимера дают весьма стабильный и практически незастудневающий раствор. Однако эта система с трудом поддавалась более детальному изучению из-за близких свойств

Таблица 2

Изменение растворимости полiamидов системы *n*-АГ—*n*-ФмГ в муравьиной кислоте в зависимости от продолжительности нагревания

№ полимера	Продолжительность нагревания, часы	Свойства полученных полiamидов				Растворимость в муравьиной кислоте		
		температура течения $T_g$ , °С	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	Механические свойства		степень кристалличности, %	нерасторвившаяся часть полимера*	нерасторвившаяся часть сплава**
				прочность на разрыв, кг/мм <sup>2</sup>	разрывное удлинение, %			
1	0,25	242	—	—	—	80	—	—
2	0,5	244	—	—	—	—	98	30,8
3	0,75	241	—	—	—	—	60	19,2
4	1,0	252	0,47	—	—	80	22,5	8
5	1,5	246	0,46	5,43	4,9	80	1,5	0,5
6	2,0	243	0,40	—	—	80	0,7	0,27
7	2,5	226	0,44	5,30	10,69	80	—	—
8	3,0	222	0,44	—	—	80	—	—
9	3,5	221	0,44	5,01	44,21	70	—	—
10	4,0	217	0,45	—	—	70	—	—
11	5,0	218	0,47	—	—	70	—	—
12	6,0	212	0,48	—	—	80	—	—
13	10,0	207	0,57	—	—	60	—	—
14	25,0	202	0,60	—	—	60	—	—
15	40,0	203	0,60	4,33	66,00	50	—	—

\* Навеску *n*-ФмГ принимали за 100%.

\*\* Общую навеску *n*-АГ и *n*-ФмГ в сплаве принимали за 100%.

исходных веществ. Поэтому для более подробного исследования мы выбрали реакцию взаимодействия полигексаметиленадипиамида и полигексаметиленизофтальамида, взятых в отношении 70 : 30 (мол. %). Исходные вещества в этой системе более сильно отличаются по своим свойствам, благодаря чему можно было проследить за изменением этих свойств в ходе реакции.

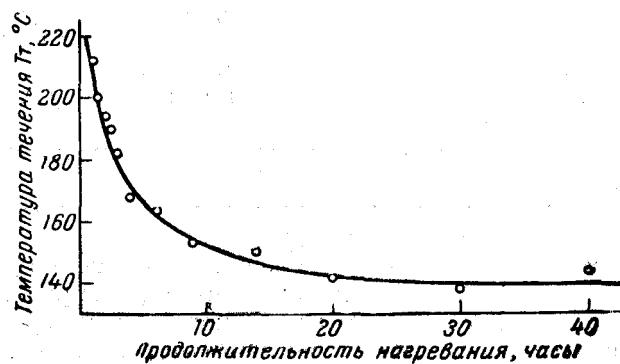


Рис. 1

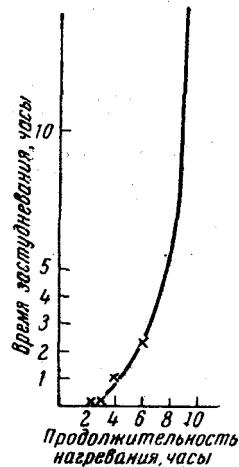


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры течения сополимеров системы *n*-АГ—*n*-АЗГ—*n*-Кл в зависимости от времени нагревания сплава однородных полимеров.

Рис. 2. Изменение времени застудневания 5%-ных растворов сополимеров системы *n*-АГ—*n*-АЗГ—*n*-Кл в этиловом спирте в зависимости от продолжительности нагревания.

Полигексаметиленадипинамид — кристаллический полимер, хорошо растворимый в муравьиной кислоте, а полигексаметиленизофтальамид — аморфный полимер, совершенно нерастворимый в этой кислоте на холода. Он плохо растворим в муравьиной кислоте и при нагревании. Такое различие в растворимости позволило разделять смесь этих полимеров на разных стадиях процесса и определять содержание исходного, нерастворимого в муравьиной кислоте полигексаметиленизофтальамида в реакционной смеси на различных ступенях реакции.

Проведенные нами контрольные опыты по разделению искусственно приготовленной смеси этих полиамидов показали, что разделение происходит весьма полно и ошибка опыта составляет не более 2—3% от исходной навески. В табл. 2 приведены данные для этой системы, показывающие, что сначала происходит быстрая реакция провождающаяся соответственным получаемого продукта. Уже в первые 10 час. происходит основное взаимодействие, а последующие изменения температуры течения получаемого сополимера уже невелики. Параллельно с этим происходит изменение и таких характеристик, как прочность получаемого сополимера и разрывное удлинение, как это видно из данных табл. 2. На рис. 3 показано изменение температуры течения исследованной системы в зависимости от времени нагревания.

На рис. 4 приведены кривые растяжения образцов, из которых видно, что по мере углубления реакции падает разрывная прочность и увеличивается эластичность образующегося сополимера. Исследование

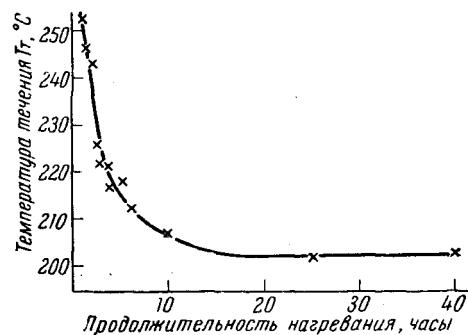


Рис. 3. Изменение температуры течения сopolимеров системы *n*-АГ — *n*-ФмГ при нагревании сплава однородных полимеров

между исходными полимерами, со снижением температуры течения получаемого продукта. Уже в первые 10 час. происходит основное взаимодействие, а последующие изменения температуры течения получаемого сополимера уже невелики. Параллельно с этим происходит изменение и таких характеристик, как прочность получаемого сополимера и разрывное удлинение, как это видно из данных табл. 2. На рис. 3 показано изменение температуры течения исследованной системы в зависимости от времени нагревания.

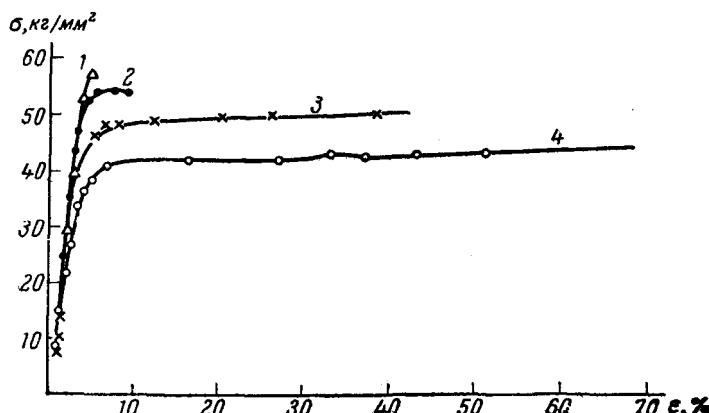


Рис. 4. Кривые растяжения сopolимеров системы *n*-АГ — *n*-ФмГ после нагревания длительностью:  
1 — 1,5 час.; 2 — 2,5 час.; 3 — 3,5 час.; 4 — 40 час.

растворимости последнего в муравьиной кислоте, как видно из данных табл. 2 и рис. 5, показало, что по мере увеличения продолжительности нагревания происходит непрерывное уменьшение количества нерастворимой части и возрастание количества растворимой. Этот процесс протекает довольно быстро, и уже в течение первых 1,5 час. нераствори-

мая часть исчезает полностью и весь продукт становится растворимым в муравьиной кислоте на холодау. Однако, поскольку и дальше при нагревании температура течения продолжает изменяться, очевидно, имеют место различные химические превращения, влияющие на свойства продукта.

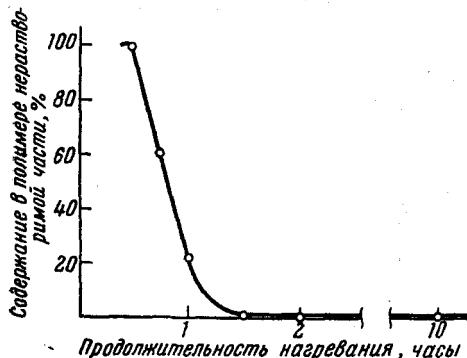
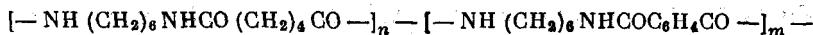


Рис. 5. Изменение содержания в сплаве системы *n*-АГ — *n*-ФМГ нерастворимой в муравьиной кислоте части в зависимости от времени нагревания.

отрезки, состоящие целиком из остатков гексаметилендиамина и адициновой кислоты, с такими же большими отрезками, составленными из остатков гексаметилендиамина и изофталевой кислоты. Это можно изобразить следующим образом:



По мере протекания реакции значения коэффициентов *n* и *m* становятся все меньше и меньше, и в конечном итоге получается сополимер, в котором *n* и *m* близки к взятыму соотношению исходных веществ. Полученный сополимер представлял продукт, плавающийся при 203°. Нами синтезирован этот же сополимер при таком же соотношении исходных веществ из солей указанных кислот; он имел такие же свойства.

Продукты промежуточного состава, особенно получаемые на первых этапах реакции, являются, как мы уже отметили, блок-сополимерами и по своим свойствам отличаются как от исходных полимеров, так и от конечного смешанного полиамида. По сравнению с исходными полимерами у них понижается температура течения, увеличивается эластичность, изменяется растворимость. Этот процесс становится заметным через 45 мин. нагревания при 270°, и после этого лишь в течение 45—60 мин. в системе содержатся блок-сополимеры с достаточно значительными участками однородных полиамидов. С дальнейшим углублением процесса величина блоков становится все меньше и меньше, что сопровождается продолжающимся понижением температуры течения полимера, повышением его растворимости и уменьшением содержания нерастворимой части. Наиболее существенные изменения физических свойств происходят в течение первых 3—5 час. нагревания. Это, по-видимому, и есть та область, в которой существуют блок-сополимеры. В дальнейшем образуется смешанный полиамид, представляющий обычный сополимер.

Следует отметить также, что сравнение обменных реакций первой системы, описанной нами в этой статье, и второй системы (см. рис. 1 и 3) показывает, что скорость обменных реакций существенным образом не меняется от замены алифатических компонентов ароматическими. По-видимому, реакция переамидирования протекает в обоих случаях с практической одинаковой скоростью.

### Обсуждение результатов

Уже через 1,5 часа после начала нагревания смеси полиамидов имеет место полное исчезновение исходных полимеров в результате их взаимодействия. Образующиеся на этой стадии реакции сополимеры, однако, не являются настоящими сополимерами — смешанными полиамидами, а представляют собой блок-сополимеры. Эти блок-сополимеры обычно построены таким образом, что в их макромолекулах чередуются большие

## Выходы

1. Исследовано взаимодействие однородных полиамидов друг с другом при нагревании выше температуры плавления.
2. В процессе нагревания смесей полиамидов сначала образуются блок-сополимеры, которые при дальнейшем нагревании превращаются в нормальные сополимеры — смешанные полиамиды.
3. По мере нагревания смеси полиамидов уменьшается температура течения, увеличивается растворимость, разрывное удлинение и уменьшается прочность образующихся полимеров.
4. Блок-сополимеры существуют лишь непродолжительное время  $\sim 3\text{--}5$  часов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 IV 1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 675, 1954.
2. Я. Э. Бернадская, Г. И. Кудрявцев, Искусственное волокно, Сб. 3, Гизлэгпром, М., 1952, стр. 88.
3. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоидн. ж., 18, 456, 1956.
4. H. Kлаге, Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden, Verlag Technik, Berlin, 1954, стр. 21, 25.
5. C. W. Аугс, J. Appl. Chem., 4, 444, 1954.
6. В. И. Гаврилов, Б. Л. Четлин, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

## ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XVIII. FORMATION OF MIXED POLYAMIDES DURING MELTING OF THE HOMOCHAIN COMPOUNDS

*T. M. Frunze, V. V. Korshak, V. A. Makarkin*

### S u m m a r y

The interaction between homochain polyamides on their being heated at temperatures above melting has been investigated. Determinations were made of the change in the flow temperature, in the ratio of soluble and insoluble fractions, in the crystallinity and in the solubility of the products with increasing time of heat treatment. In the course of the heating process block copolymers are evidently formed first, changing on subsequent heating to ordinary mixed copolymers, viz., mixed polyamides. The block copolymers have a short life  $\sim 3\text{--}5$  hours.

With increasing heating periods the flow temperature of the polymers formed diminishes; the solubility and ultimate elongation increase and the strength falls.