

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXVII. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ ИЗ ГОМОПОЛИАМИДОВ

В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань

Смешанные полиамиды привлекают большое внимание исследователей, так как они находят широкое применение в качестве исходных материалов для получения волокна, пленок и т. п. [1—3]. Обычно смешанные полиамиды получают совместной поликонденсацией двух или большего количества исходных веществ. Кинетика образования смешанных полиамидов таким методом была исследована Харитоновым и двумя из нас [4].

Мало исследованным является другой способ получения смешанных полиамидов, основанный на нагревании сплава двух или большего числа гомополимеров. Возможность получения полиамидов этим путем была показана рядом авторов [3, 5—8]. Этот метод имеет свои преимущества, которые заключаются в сохранении постоянного соотношения исходных веществ в ходе процесса, а также в том, что он дает возможность утилизировать отходы гомополимеров.

Целью настоящей работы явилось получение ряда смешанных полиамидов, исходя из соответствующих однородных полиамидов, и исследование хода процесса во времени.

Исходные однородные полиамиды были получены нами поликонденсацией в расплаве солей гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой или себациновой кислотами, а также полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии 2% гексаметилендиаммонийадицината (соли АГ). В табл. 1 приведены характеристики исходных гомополимеров.

Таблица 1

Характеристики исходных гомополимеров

Исходный гомополимер	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	Температура течения, °C
Полигексаметиленадипинамид	0,70	250—255
Полигексаметиленазелаинамид	0,76	205—208
Полигексаметиленсебацинамид	0,50	218—220
Поли- ϵ -капроамид	1,00	215—217

Смешанные полиамиды получали нагреванием смеси мелкораздробленных однородных полиамидов при 270° в токе азота в течение различного времени, которое изменялось от 0,5 до 40 час. Исходные гомополимеры применяли в молярном соотношении 1 : 1, а в случае полимера, полученного из полигексаметиленадипинамида и поли- ϵ -капроамида,— в соотношении 1 : 2. У полученных продуктов определяли температуру течения и удельную вязкость 0,5%-ных растворов в крезоле при 20°. Для некоторых рядов сополимеров были определены механические характе-

ристики и сняты рентгенограммы и термомеханические кривые. Некоторые из этих данных приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Изменение свойств различных смешанных полиамидов

Продолжительность нагревания, часы	Система I Полигексаметиленадипинамид — поли- ϵ -капронамид		Система II Полигексаметиленадипинамид — полигексаметиленазеланамид		Система III Полигексаметиленадипинамид — полигексаметиленсебацинамид	
	интервал температур течения, °C	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	интервал температур течения, °C	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	интервал температур течения, °C	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле
0,5	240—255	0,74	220—245	0,69	210—240	0,54
1,0	230—250	0,67	210—245	0,53	205—240	0,58
1,5	220—245	0,86	210—245	0,80	205—235	0,54
2,0	210—240	0,79	210—235	0,62	200—235	0,59
4,0	195—215	0,77	200—220	0,80	190—210	0,52
6,0	190—210	0,79	200—215	0,85	190—210	0,54
8,0	195—200	0,91	190—210	0,83	190—210	0,60
12,0	205—210	0,68	175—200	0,79	180—200	0,74
20,0	195—205	0,53	175—195	0,71	180—195	0,53
30,0	Не растворяется	175—195	0,53	180—190	0,45	

Как видно из приведенных данных, в процессе нагревания расплава смеси полиамидов происходит изменение температур течения и вязкости растворов полимеров изменяется таким образом, что сначала происходит ее повышение, и через 6—12 час. она достигает максимального значения. Время достижения максимального значения вязкости зависит от природы исходной смеси и является у исследованных систем наименьшим для полимеров, получаемых из полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленазеланамида (6 час.), и наибольшим для полимеров, получаемых из полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида (12 час.).

Изменение удельной вязкости растворов связано, очевидно, с одной стороны, с усреднением состава, а с другой стороны, — с возможностью параллельного протекания реакций конденсации и деструкции образующихся макромолекул. Исходные гомополимеры имели различную вязкость растворов и поэтому при их взаимодействии вначале имело место уменьшение длины цепей за счет деструкции более короткими цепями, что должно было приводить к усреднению образующихся полимеров по длине цепи. Однако этот этап реакции, происходивший в начале процесса и изображенный начальными отрезками кривых, приведенных на рис. 1, одновременно сопровождался, очевидно, реакцией дополнительной конденсации исходных макромолекул, в результате чего происходило повышение мо-

Таблица 3
Механические характеристики полиамидов системы полигексаметиленадипинамид — поли- ϵ -капронамид

№ по пор.	Продолжительность нагревания, часы	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	Разрывная прочность (σ), кг/см ²	Разрывное удлинение (ϵ), %
1	0,5	0,74	602	44
2	1,0	0,67	595	37
3	1,5	0,86	576	48
4	2,0	0,79	559	85
5	4,0	0,77	497	87
6	6,0	0,79	472	188
7	12,0	0,68	433	122
8	20,0	0,53	386	66
9	30,0	Не растворяется	449	110
	Полигексаметиленадипинамид	0,70	720	9
	Поли- ϵ -капронамид	1,0	530	69

лекулярного веса и, следовательно, удельной вязкости растворов получаемых полимеров. Однако затем наличие деструктивных реакций, обусловленных действием высокой температуры на полимер, с определенного момента приобретало превалирующее значение и приводило к тому, что удельная вязкость растворов начинала понижаться.

После нагревания в течение 40 час. становились заметными процессы структурирования, приводившие к уменьшению растворимости полимеров.

В табл. 3 приведены некоторые механические характеристики полиамидов системы полигексаметиленадипинамид — поли- α -капроамид.

Как видно из приведенных данных, а также из рис. 2, разрывная прочность полиамидов постепенно понижается

Рис. 1. Изменение удельной вязкости 0,5%-ных растворов полиамидов в трикрезоле в зависимости от продолжительности нагревания полиамидов

1 — система I; 2 — система II; 3 — система III (см. табл. 2)

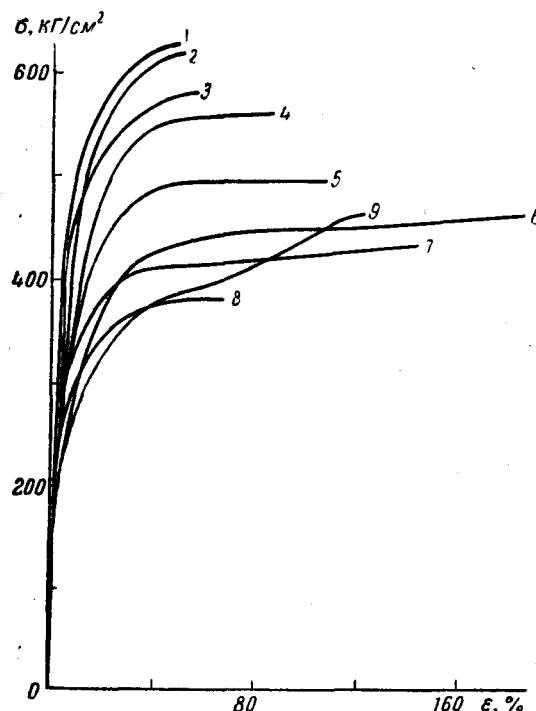
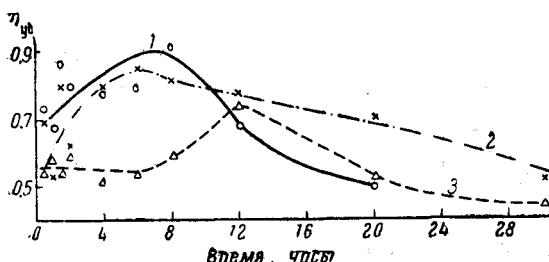
с увеличением продолжительности нагревания смешанных полимеров вызывает некоторое понижение прочности. Некоторое повышение разрывного напряжения полимера после 30 час. нагревания (кривая 9, рис. 2) объясняется началом спшивания макромолекул. Разрывное удлинение, наоборот, по мере углубления процесса межцепочечного обмена постепенно возрастает.

Изменение температур течения продуктов в процессе нагревания показано на рис. 3. Как видно из рисунка, у всех трех исследованных продуктов имеет место падение температур течения с увеличением продолжительности нагревания. Однако через некоторое время, лежащее в промежутке от 6 до 20 час. в зависимости от состава реакционной смеси, даль-

Рис. 2. Изменение разрывной прочности полиамидов системы полигексаметиленадипинамид — поли- α -капроамид в зависимости от продолжительности нагревания

Цифры у кривых отвечают порядковым номерам продуктов, указанным в табл. 3

нейшее падение температуры течения прекращается. После этого нагревание даже в течение 40 час. уже не приводит к изменению температуры течения. Имеет место стабилизация температуры течения, что, очевидно, связано с достижением равновесия в составе отдельных макромолекул. Температуры течения смешанных полиамидов, полученных этим путем, практически совпадают с температурами течения смешанных полиамидов



аналогичного состава, полученных из соответствующих солей. Некоторым исключением является полиамид системы полигексаметиленадипинамида — поли-*e*-капронамид, который даже после продолжительного нагревания имеет температуру течения более высокую, чем соответствующий полиамид, полученный из мономеров.

Наблюдаемое нами изменение температур течения в процессе нагревания, по нашему мнению, зависит от того, что на первом этапе реакции сополимеры представляют собой блок-сополимеры, лишь постепенно по мере протекания обменных процессов между различными макромолекулами

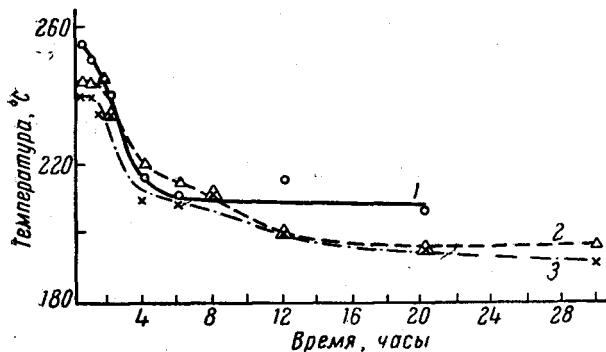


Рис. 3

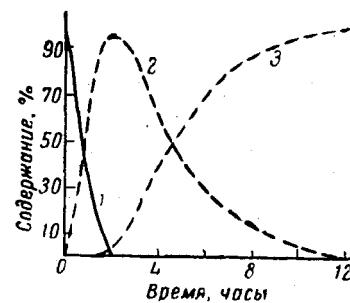


Рис. 4

Рис. 3. Изменение температур течения в зависимости от продолжительности нагревания полиамидов:

1 — система I; 2 — система II; 3 — система III (см. табл. 2)

Рис. 4. Схема изменения состава системы двух гомополимеров в процессе нагревания: 1 — содержание гомополимеров; 2 — содержание блок-сополимеров; 3 — содержание смешанного полиамида

величина этих блоков становится все меньше и меньше, пока не достигает тех размеров, какие имеются в сополимерах, полученных непосредственно из смеси мономеров. На этом основании можно полагать, что изменение состава реакционной массы в процессе реакции может быть выражено при помощи графика, приведенного на рис. 4. Для составления этого графика мы воспользовались данными, полученными нами ранее при исследовании системы, состоящей из полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленизофтальамида [6]. В этой системе мы имеем возможность определить содержание одного из гомополимеров (полигексаметиленизофтальамида) до момента его полного исчерпания, пользуясь тем, что он не растворяется в муравьиной кислоте, в то время как остальные компоненты системы были полностью в ней растворимы. Поскольку часть данных была получена на другой системе, то, естественно, что наш график, приведенный на рис. 4, является условным и имеет лишь принципиальное значение, так как позволяет показать изменение состава реакционной массы во времени. Как видно из этого рисунка, на первом этапе реакции, продолжающемся около двух часов, реакционная масса состоит из гомополимеров и блок-сополимеров, причем количество первых к концу этого времени падает до нуля, а количество вторых достигает максимального значения. Смешанный полиамид составляет в этот период времени лишь небольшую часть реакционной системы. На следующем этапе реакции происходит уменьшение содержания блок-сополимеров и соответственно увеличивается содержание смешанного полиамида. И, наконец, по истечении 10–12 час. количество блок-сополимеров становится равным нулю, и вся реакционная масса состоит из смешанного полиамида.

Таким образом блок-сополимер является главной составной частью реакционной массы в течение довольно продолжительного времени (несколько часов), что может представлять и практический интерес.

Выводы

1. Исследована реакция образования смешанных полиамидов при нагревании смесей двух однородных полиамидов.
2. Показано, что процесс превращения смеси гомополимеров в сополимеры происходит через промежуточную стадию блок-сополимеров.
3. Предложена схема изменения системы в ходе реакции.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, 25, 419, 1956.
2. Т. М. Фрунзе, в сб. Итоги науки, 3; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 737, 761.
3. Н. Клаге, Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden, Verl. Technik, Berlin, 1954.
4. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1136; 1958, 115.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 675, 1954.
6. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Высокомолекул. соед., 1, 500, 1959.
7. Я. Э. Бернадская, Г. И. Кудрявцев, Искусств. волокно, сб. 3, Гизлэгпром, М., 1952, стр. 88.
8. С. Аугс, J. appl. Chem., 4, 444, 1954.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXVII. THE SYNTHESIS OF MIXED POLYAMIDES FROM HOMOPOLYAMIDES

*V. V. Korshak, T. M. Frunze, Lu I-nan**

S u m m a r y

A study has been made of the formation of mixed polyamides on heating various mixtures of two homogeneous polyamides and it has been shown that the conversion of homopolymer mixtures to copolymers proceeds through the intermediate stage of block copolymers. A scheme has been proposed for the change in composition of the system in the course of the reaction.