

УДК 678.01:54+678.67

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ НЕНАСЫЩЕННЫМИ
АЛЬДЕГИДАМИ*Г. И. Ваёрас, Г. Н. Бондарев, Л. Ф. Челпанова,
И. С. Охрименко*

Модификация полиамидов с целью получения полимеров с новыми заданными свойствами представляет большой теоретический и практический интерес. Исследования в этой области проводятся в нескольких направлениях [1]. Достаточно высокая реакционная способность амидных групп полиамидов используется для получения различных продуктов их модификации. Действием формальдегида на полиамиды достигается частичная замена амидного водорода на метилольные группы, что сопровождается увеличением растворимости полиамидов в более доступных и менее полярных растворителях [2, 3]. При соответствующих условиях продукты модификации, содержащие такие метилольные группы, способны образовать сшитые полиамидные смолы [4]. Однако метилольные производные при старении отщепляют формальдегид, что вредно отражается на свойствах смолы.

Введение в макромолекулу полиамида дополнительных функциональных групп позволяет придавать им терморезистивный характер, что особенно важно для спирторастворимых полиамидов, используемых обычно для получения пленочных и защитных материалов. Представляло интерес провести модификацию полиамидов ненасыщенными альдегидами с целью получения растворимых полиамидов указанного типа.

Насколько нам известно, этот вопрос в литературе не получил отражения.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиамидную смолу марки 548. Для модификации ее применяли акролеин $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$, кротоновый $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$, метилацетиленовый ($\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCHO}$), трет.бутилацетиленовый [$(\text{CH}_3)_3\text{CC} \equiv \text{CCHO}$] и фенилацетиленовый ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CCHO}$) альдегиды. Полиамидную смолу в виде крошки предварительно очищали двукратным осаждением из раствора в 80%-ном этаноле и высушивали в вакууме при 20°. Альдегиды очищали перегонкой непосредственно перед опытами.

Смолу в виде 10%-ного раствора в 80%-ном этаноле помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой; затем в реакционную смесь добавляли 68%-ную фосфорную кислоту (2% от веса смолы). При 50° постепенно (в течение 30—40 мин.) прибавляли альдегид при перемешивании. Реакцию проводили в течение 20 час. Условия реакции приведены в таблице.

После окончания модификации полимер выделяли осаждением из нейтрализованного аммиаком раствора смесью ацетон — вода (1:2), отфильтровывали, повторно переосаждали из спиртового раствора и после тщательной промывки дистиллированной водой, ацетоном и эфиром сушили при 20° в вакууме.

В модифицированной смоле определяли неперекисность по Кауфману. По данным элементарного анализа и йодным числам (хорошо согласующимся между со-

Условия модификации и характеристика полиамидной смолы марки 548, обработанной ненасыщенными альдегидами

Альдегид, применяемый для модификации	Взято смолы		Взято альдегида		Иодное число $\frac{g}{100 g}$	Замещение амидного Н, %		Азот по Дюма %	Пропускание в ИК-спектре при 3080 cm^{-1} , %
	г	моль	г	моль		по йодному числу	по N		
Акролеин	6,25	0,052	4	0,071	20,4	9,5	8,6	11,25	40
Кротоновый	2,00	0,017	4	0,057	24,4	11,4	11,1	10,93	41
Метилацетиленовый	6,00	0,050	4	0,059	25,1	11,0	10,4	10,76	48
трет. Бутилацетиленовый	5,00	0,042	10	0,090	25,6	11,6	11,7	10,58	50
Фенилацетиленовый	2,00	0,017	4	0,031	30,2	12,8	11,7	10,30	30
Немодифицированная смола 548	Осново-моль полиамида					119,6		11,72	26

бой) рассчитывали степень замещения амидного водорода в молекуле полимера. Результаты приведены в таблице.

Для изучения влияния отдельных альдегидов определяли характеристическую вязкость растворов продуктов модификации в 85%-ной муравьиной кислоте вискозиметром Уббелюде. Данные приведены на рис. 1.

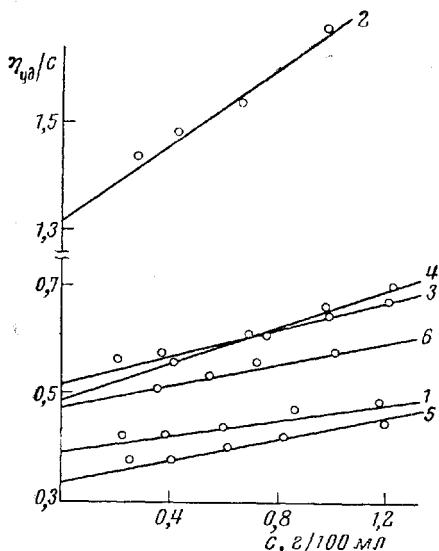


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов полиамидной смолы 548, модифицированной альдегидами:

1 — немодифицированная смола марки 548, 2 — смола модифицирована акролеином, 3 — кротоновым альдегидом, 4 — метилацетиленовым альдегидом, 5 — трет.бутилацетиленовым альдегидом, 6 — фенилацетиленовым альдегидом

В исходном и модифицированных продуктах определяли молекулярно-весовое распределение методом турбидиметрического титрования [5, 6]. Для этого растворы полимеров ($c = 0,02\%$) в 80%-ном этаноле фракционировали осаждением водой в специальной термостатированной кювете с регистрированием изменения оптической плотности в зависимости от добавляемого количества осадителя на приборе ФЭКН-57. На основании полученных результатов в координатах оптическая плотность D — осадитель (процентное содержание от общего количества раствора) построены кривые турбидиметрического титрования (рис. 2).

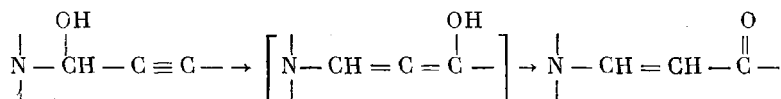
О характере структурных превращений продуктов модификации судили по изменению ИК-спектров поглощения, измеренных в областях 3300—2700, 1800—700 cm^{-1} на приборе ИК-14. Толщина пленок составляла $\sim 20 \mu$ (см. таблицу).

Обсуждение результатов

Полученные данные указывают, что при модификации полиамидной смолы ненасыщенными альдегидами степень замещения амидного водорода колеблется в пределах 10% вне зависимости от строения альдегида. Уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3076—3084 cm^{-1} , соответствующей валент-

ным колебаниям связей N—H вторичных амидов в ИК-спектрах, по-видимому, отражает присоединение альдегида по амидной группе полиамида.

Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах полиамидов, модифицированных ацетиленовыми альдегидами, частот тройной связи можно объяснить известной [7, 8] ацеплен-алленовой перегруппировкой:



Это согласуется с тем, что в ИК-спектре усиливаются до 90—98% полосы поглощения при 1645—1690 см⁻¹, которые и обусловлены в основном валентными колебаниями связей С=С и С=О.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что характеристическая вязкость полиамида в случае применения акролеина значительно выше,

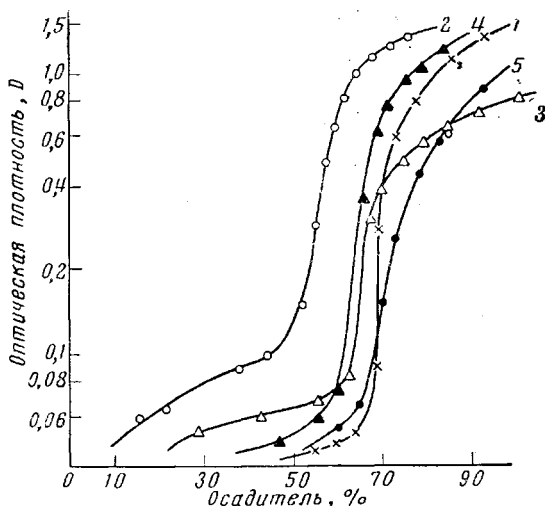


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — немодифицированная смола марки 548, 2 — смола модифицирована акролеином, 3 — кротоновым альдегидом, 4 — метилацетиленовым альдегидом, 5 — трет.бутилацетиленовым альдегидом.

чем в остальных случаях. Судя по некоторому уменьшению растворимости продукта модификации полиамида акролеином в этаноле по сравнению с исходной смолой такое возрастание вязкости, по-видимому, можно объяснить частичной сшивкой.

Кривые турбидиметрического титрования (рис. 2) позволяют заключить, что модификация связана с некоторым изменением молекулярно-вещного распределения, обусловленным, возможно, процессами структурирования и деструкции. На кривой 2 (рис. 2) особенно заметно появление высокомолекулярных фракций, а кривые 3 и 5 (соответствующие продуктам модификации кротоновым и трет.бутилацетиленовым альдегидами) свидетельствуют о появлении низкомолекулярных фракций.

Таким образом, как данные измерения вязкости, так и кривые турбидиметрического титрования согласуются между собой и показывают специфику модификации полиамидов различными альдегидами.

Выводы

1. Впервые проведена модификация полиамидной смолы марки 548 непредельными альдегидами, в частности: кротоновым, метилацетиленовым, трет.бутилацетиленовым, фенилацетиленовым и акролеином.

2. Изучены продукты модификации полиамидов и установлено, что степень замещения водорода амидной группы альдегидом колеблется в пределах 10%, причем строение альдегида в данных условиях модификации не влияет на степень превращения.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Раффиков, Сб. Материалы семинара «Полиамиды» ЛДНТП, Л., 1963, сб. I, стр. 14.
2. T. L. Cairns, H. D. Foster, A. W. Larchar, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc., 71, 651, 1949.
3. К. Н. Власова, Л. А. Родивилова, Пласт. массы, 1960, № 2, 19.
4. С. М. Райбурд, Л. А. Родивилова, К. Н. Власова, А. Н. Шабдаш, Л. А. Игонин, Пласт. массы, 1960, № 7, 20.
5. H. Grohn, Hoang Huu-Binh, Plaste und Kautschuk, 2, 63, 1961.
6. С. Крозер, М. Вайнриб, Л. Силина, Высокомолек. соед., 2, 1876, 1960.
7. K. Meyer, K. Schuster, Chem. Ber., 55, 819, 1922.
8. A. Dornow, F. Ische, Chem. Ber., 89, 870, 1956.

MODIFICATION OF POLYAMIDE RESIN WITH UNSATURATED ALDEHYDES

*G. I. Bayoras, G. N. Bondarev, L. F. Chelpanova,
I. S. Okhrimenko*

Summary

The possibility of substituting the amide hydrogen in mixed polyamides by unsaturated aldehydes such as acrolein, crotonaldehyde, methylpropynal, tert.-butylpropynal and phenyl-propynal has been investigated. It has been shown that the degree of substitution under the given reaction conditions is almost independent of the aldehyde structure and lies within the limits of 10%. The turbidimetric titration curves allow of the conclusion that the modification is associated with certain change in the molecular weight distribution, which is in accord with the results of viscosity measurements and reflects the specific features of the modification of the polyamides by the various aldehydes.