

УДК 678.01:54+678.674/675

**ОБ ОБМЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИАРИЛАТОВ
С ПОЛИАМИДАМИ В СРЕДЕ ВЫСОКОКИПЯЩЕГО
РАСТВОРИТЕЛЯ**

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков

Одним из методов получения полиамидоэфиров является реакция межцепного обмена полiamидов с полиэфирами в расплаве [1]. Было показано также, что взаимодействие в расплаве между полиарилатом (гетероцепочным сложным полиэфиром дифенола) и полiamидом приводит к синтезу полиамидаарилата [2]. Указанная реакция была осуществлена с полиарилатом на основе алифатической дикарбоновой кислоты.

Наиболее ценными свойствами, такими как высокая термостойкость, химическая стойкость, хорошая механическая прочность и др., обладают полиарилаты на основе ароматических дикарбоновых кислот. Однако высокая температура плавления этих полимеров, часто близкая к температуре их разложения, и высокая вязкость расплава затрудняют использование их для получения полиамидаарилатов межцепным взаимодействием полимеров в расплаве. Осуществить проведение этой реакции в растворе также не представляется возможным, поскольку не найдено растворителя, который, растворяя оба полимера при 260°, не деструктировал бы их.

Известно, что полиарилаты получают обычно в среде высококипящего растворителя, например, хлорированного дифенила (совола), дитолилметана, нитробензола и других. Нам казалось интересным исследовать возможность осуществления реакции межцепного обмена полиарилата с полiamидом с использованием одного из таких растворителей — совола. Поскольку полiamид нерастворим в соволе, то при температуре выше температуры плавления полiamида, реакция обмена на первых стадиях должна осуществляться на границе двух фаз — расплава полiamида и раствора полиарилата. По мере образования полиамидаарилата, отличающегося от полiamида лучшей растворимостью, реакционная масса будет полностью переходить в раствор.

Полученные результаты и их обсуждение

Было исследовано взаимодействие эквимолекулярных смесей (считая на элементарное звено полимера) полигексаметиленсебацинамида (ПГМСА) и полиарилатов, полученных поликонденсацией в растворителе хлорангидрида изофталевой кислоты с дифенолами: 2,2-ди-(4-окси-3-метил)пропаном (диметилдианом) (исходная смесь I) и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (дианом) (исходная смесь II). Реакцию осуществляли в токе азота при 260° в присутствии совола и 1% окиси свинца как катализатора при перемешивании реакционной массы. О протекании обменного взаимодействия полiamида с полиарилатом судили по изменению

в ходе реакции температуры плавления и растворимости реакционной смеси.

На рис. 1 приведено изменение температуры плавления продуктов реакции исходных смесей I и II в зависимости от продолжительности нагревания. Из рисунка видно, что нагревание исходной смеси I в отсутствие катализатора не сопровождается изменением ее температуры плавления, что указывает на отсутствие обменного взаимодействия

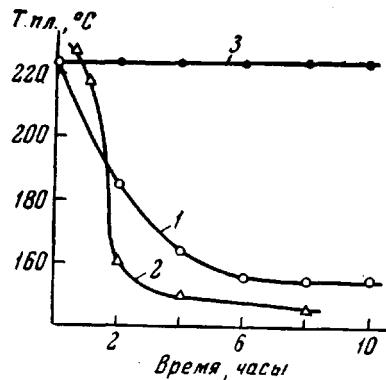


Рис. 1

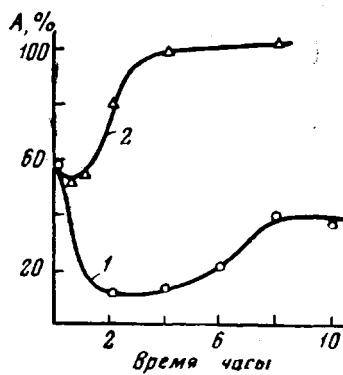


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры плавления полимеров в зависимости от продолжительности нагревания:

1 — исходная смесь I (с катализатором); 2 — исходная смесь II (с катализатором); 3 — исходная смесь I (без катализатора)

Рис. 2. Изменение растворимости (A) полимеров в зависимости от продолжительности нагревания:

1 — исходная смесь I, 2 — исходная смесь II

между полиарилатом и полиамидом. Картина значительно изменяется при проведении процесса в присутствии окиси свинца. В этих случаях в первые 6 час. взаимодействия происходит понижение температуры плавления исходной смеси. Это указывает на протекание обменного взаимодействия путем перераспределения звеньев исходных полимеров и образование сначала блок-сополимеров, а по мере уменьшения первоначально возникающих блоков — образование сополимеров со статическим распределением по цепи полиэфирных и полиамидных звеньев. Можно считать, что чем раньше наступает стабилизация температуры плавления в процессе обмена полимеров, тем выше скорость их взаимодействия. Из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 1 можно заключить, что скорость взаимодействия ПГМСА с полиарилатом диана (кривая 2) выше, чем с полиарилатом диметилдиана (кривая 1). По-видимому, наличие в полиарилате дополнительных заместителей в остатках двухатомного фенола затрудняет сближение реагирующих звеньев.

Процесс обмена мы оценивали также и по изменению растворимости продуктов реакции обмена. Полученные данные приведены на рис. 2. Для исходной смеси II в качестве растворителя была использована смесь тетрахлорэтана (ТХЭ) и этанола в объемном соотношении 4 : 1. Поскольку исходный полиарилат в ней полностью растворим, а ПГМСА нерастворим, увеличение растворимости продуктов взаимодействия до 100%, несомненно, указывает на образование в процессе реакции полиамидаарилата. В качестве растворителя для исходной смеси I нами был использован хлороформ, в котором полиарилат растворим, полиамид нерастворим, а полиамидаарилат растворим лишь незначительно. Характер кривой 1 на рис. 2 можно объяснить тем, что на первой стадии реакции образуется блок-сополимер, обладающий наименьшей растворимостью в данном рас-

творителе. По мере же уменьшения длины блочных участков вдоль полимерной цепи растворимость сополимера несколько увеличивается, достигая определенного предела.

Поскольку процесс перераспределения звеньев при взаимодействии полиамида и полиарилата происходит при достаточно высокой температуре, важно, чтобы он не сопровождался значительным понижением молекулярного веса полимеров в результате побочных деструктивных процессов. На рис. 3 показано изменение приведенной вязкости растворов в трикрезоле в зависимости от продолжительности взаимодействия полиарилата с полиамидом. Как показывает ход кривых 1 и 2, вязкость растворов изменяется таким образом, что сначала происходит ее некоторое понижение, а затем повышение до значения, близкого к значению для исходной смеси. Стабилизация значений вязкости наступает приблизительно после взаимодействия в течение

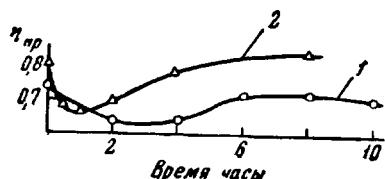


Рис. 3. Изменение приведенной вязкости растворов полимеров в зависимости от продолжительности нагревания:

1 — исходная смесь I, 2 — исходная смесь II

6 час., т. е. за период, когда происходит образование полиамидоарилата. Такое изменение, по нашему мнению, обусловлено тем, что на первой стадии реакции происходит усреднение длины исходных макромолекул и, следовательно, уменьшение средневесового молекулярного веса. Последующее повышение вязкости происходит уже за счет дополнительной конденсации макромолекул по концевым группам. Следовательно, при данных условиях молекулярный вес конечных полиамидоэфиров определяется главным образом молекулярным весом исходных гомополимеров.

Все указанные выше опыты были проведены нами при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов. Следовало ожидать, что данным способом можно получать полиамидоэфиры при любом соотношении исходных веществ. На рис. 4 приведено изменение температуры плавления сополимеров, полученных при восьмичасовом взаимодействии исходной смеси I в среде совола в присутствии окиси свинца в качестве катализатора в зависимости от соотношения исходных компонентов. Из рисунка видно, что, изменяя содержание одного из компонентов, можно в довольно широких пределах (от 140 до 280°) изменять температуру плавления сополимера. Температура плавления сополимеров при увеличении содержания полиамидного компонента понижается прямо пропорционально молярной доле этого компонента. Пройдя область минимальных значений (при 40—50% полиамида в исходной смеси), температура плавления повышается прямо пропорционально увеличению молярной доли полиамида. Таким образом, характер изменения температуры плавления в нашем случае соответствует положению Флори, по которому температура плавления сополимера зависит от молярной доли кристаллизующегося компонента [3].

Из ряда полученных полиамидоарилатов (исходная смесь II) формированием из расплава были получены пленки, прочность которых составляла $\sim 600 \text{ кГ/см}^2$.

молекулярного веса полимеров в результате побочных деструктивных процессов. На рис. 3 показано изменение приведенной вязкости растворов в трикрезоле в зависимости от продолжительности взаимодействия полиарилата с полиамидом. Как показывает ход кривых 1 и 2, вязкость растворов изменяется таким образом, что сначала происходит ее некоторое понижение, а затем повышение до значения, близкого к значению для исходной смеси. Стабилизация значений вязкости наступает приблизительно после взаимодействия в течение

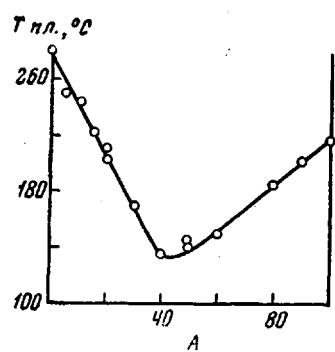


Рис. 4. Изменение температуры плавления полиамидоарилатов в зависимости от состава исходной смеси

A — содержание полиамида в исходной смеси, мол. %

Экспериментальная часть

Синтез исходных полимеров. Полиарилаты. 11,89 г хлорангирида изофталевой кислоты, 15,00 г диметилдиана и 47 мл дитолилметана нагревали в токе азота 4 часа при 180—220°, 12 час. при 200° и 12 час. при 220°. 89,0 г хлорангидрида изофталевой кислоты, 100,0 г диана и 320 млsovola нагревали 3 часа при 180—220° и 24 часа при 220°. Полимеры осаждали метанолом, тщательно промывали горячей водой до удаления ионов хлора и сушили в вакууме. В первом случае получили полимер с приведенной вязкостью раствора в трикрезоле 0,66, во втором — с приведенной вязкостью 0,39 (при 20°).

Полиамид получали поликонденсацией соли СГ сначала в атмосфере азота, а затем в вакууме.

Проведение реакции обмена и исследование продуктов реакции. Полиарилат растворяли при нагревании в соволе (в весовом соотношении 1 : 1), пробирку охлаждали, вносили полиамид и катализатор и нагревали реакционную смесь при 260° в среде азота. В случае необходимости использовали конденсационную пробирку с приспособлением для отбора проб [2]. После окончания реакции полимер для удаления совола вначале обрабатывали хлороформом или смесью крезол — ТХЭ, затем в аппарате Сокслета обрабатывали серным эфиrom или ацетоном в течение 24 час.

Растворимость образцов определяли по описанной ранее методике [2]. За температуру плавления принимали температуру, при которой полимер образует нити.

Выводы

- Исследована реакция межцепного обмена полигексаметилен себациамида с полиарилатами изофталевой кислоты, диана и диметилдиана в среде совола.
- Показано, что в результате обмена образуются полиамидоарилаты.
- В зависимости от продолжительности нагревания образуются блок- или обычные сополимеры.
- Найдено, что скорость обмена зависит от строения исходных полиарилатов.
- Температура плавления полученных полиамидоарилатов изменяется в широком диапазоне значений в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
17 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, 147, 1365, 1962.
- М. М. Тепляков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 334.
- Волокна из синтетических полимеров. Изд. иностр. лит., 1957, стр. 296.

EXCHANGE INTERACTION BETWEEN POLYARYLATES AND POLYAMIDES IN HIGH BOILING SOLVENT MEDIUM

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. M. Teplyakov

Summary

Exchange interaction of equimolar mixtures of polyhexamethylenesebacamide with polyarylates from isophthalic acid and diphenols: 2,2-di-(4-hydroxy-3-methyl)propane (dimethylidian) and 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)-propane (dian) at 260° in Sovol medium in the presence of a catalyst (lead oxide) has been carried out. The change in the melting points, solubilities and reduced viscosities of the reaction mixtures showed that block polyamidoarylates form in the first stages of the reaction and that they pass over into ordinary mixed copolymers on further heating. The interaction rate depends on the structure of the initial components. Polyamidoarylates of varying composition and wide range of melting points (140 to 280°) have been obtained from the polyarylate of isophthalic acid with dian and polyhexamethylenesebacamide.