

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1966

№ 1

УДК 678.01:54+678.675

МОДИФИКАЦИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ АКРОЛЕИНОМ

Г. И. Баёрас, И. С. Охриженко

Полиамиды, имеющие активные группы или ненасыщенные связи в основной цепи [1—3], способны образовывать спитые или привитые термостойкие материалы. Нами ранее показана [4] дополнительная возможность придания термореактивности гетероцепочным полиамидам путем их модификации непредельными альдегидами. В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции взаимодействия смешанного полиамида 548 с акролеином.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленный образец полиамида 548 ($[\eta] = 1,55$ в трикрезоле, $K_n = 0,18$, $\bar{M}_n = 24\,000$, \bar{M}_w по концевым группам 24600 [5]). Элементарный состав смолы (%): С 64,87; 65,53; N 11,66; 11,72; H 9,64; 10,07.

Для модификации применяли 20%-ные этанольные растворы полиамидов (исходный и с блокированными аминогруппами), содержащие различные количества кислотных катализаторов (H_3PO_4 , $HCOOH$, CH_3COOH) и свежеперегнанного акролеина, стабилизированного 0,5% гидрохинона. Реакция протекала в атмосфере азота при 50° в течение 6 час., продукт модификации переосаждали водно-ацетоновой смесью и после промывки (водой и эфирем) высушивали в вакууме при 50° .

Концевые аминогруппы полиамида 548 блокировали *n*-толуолсульфокислотой [6]. Модифицированный полиамид полностью растворялся в этиловом спирте, что указывает на отсутствие гомополимера альдегида. Условия и результаты модификации приведены в табл. 1 и 2.

Для оценки влияния температуры была также проведена серия опытов по модификации полиамида в запаянных ампулах. В ампулу помещали этанольный раствор полиамида вместе с акролеином (в молярном соотношении 1:1) и с 10% H_3PO_4 от веса смолы; условия модификации, а также характеристика переосажденных и высущенных продуктов модификации представлены в табл. 3.

Вязкость растворов образцов полиамидов в трикрезоле измеряли вискозиметром Уббелоде при 20° . Константу Хаггинса K_n для 0,5%-ных растворов рассчитывали по уравнению: $\eta_{ud.} = [\eta]c + K_n[\eta]^2c^2$ [7]. Содержание концевых амино- и карбоксильных групп в исследуемых полиамидах определяли потенциометрически, обратным титрованием водно-спиртовыми растворами $NaOH$ и HCl [8], а количество $\text{C}=\text{C}$ -связей на осново-моле полиамида — бромид-броматным методом [9, 10]. Для определения расхода альдегида во время реакции использовали полумикрометод оксимирования [11].

Термомеханические характеристики полиамидов определяли на консистометре Хешпльера при скорости нагревания 75 град/час и нагрузке сжатия 250 г в течение 15 сек. Рентгенограммы полиамидных пленок, полученных из 15%-ных спиртовых растворов, снимали на установке УРС-70 с трубкой БСВ-1 и камерой РКВ-86а; расстояние пленка — образец составляло 30 мм, экспозиция кобальтового излучения — 18 час.* ИК-спектры полиамидных пленок, полученных из 2%-ных спиртовых растворов, снимали на спектрометре ИКС-12.

* Рентгенограммы были сняты в кристалло-рентгеновской лаборатории им. проф. Е. П. Орелкина, ЛТИ им. Ленсовета.

Таблица 1

Условия модификации и характеристики продуктов модификации полiamида 548

Образец, №	Количество альдегида, моли на осново-моль полиамида	Количество катализатора, вес %	Содержание C=C-связей, мол. %	Содержание азота (среднее), %	[η] в трикрезоле	K _H	Содержание концевых групп, экв/10 ⁶ г	
							—NH ₂	—COOH
1	0	H ₃ PO ₄ , 10	—	11,7	1,53	0,18	39	42
2	0,5	То же, 5	11,35	11,10	1,66	0,15	Отсутствует	53
3	0,5	» », 10	17,00	10,85	1,60	0,21	То же	50
4	1,0	» », 10	25,20	10,42	1,59	0,22	»	43
5	2,0	» », 10	24,1	10,6	1,56	0,34	»	52
6	0	HCOOH, 10	—	11,8	1,40	0,17	45	67
7	0,5	То же, 10	15,6	10,91	1,73	0,42	Отсутствует	78
8	1,0	» », 10	17,4	10,8	1,70	0,47	То же	80
9	0,5	CH ₃ COOH, 10	9,67	11,20	1,54	0,23	»	94
10	1,0	То же, 10	12,1	11,0	1,51	0,24	»	90

Таблица 2

Условия модификации и характеристики продуктов модификации полiamида 548 с блокированными NH₂-группами

Образец, №	Количество альдегида, моли на осново-моль полиамида	Количество катализатора, вес %	Содержание C=C-связей, мол. %	[η] в трикрезоле	K _H	Содержание COOH-групп, экв/10 ⁶ г
21	0	H ₃ PO ₄ , 10	—	1,28*	0,20	60
22	0,5	То же, 2	8,4	1,18	0,32	93
23	0,5	» », 6	17,2	0,90	0,62	60
24	0,5	» », 10	19,8	0,96	0,54	114
25	0,5	HCOOH, 10	15,4	1,28	0,60	84
26	0,5	CH ₃ COOH, 10	14,2	1,20	0,44	71

* Для блокированного полiamида 548 [η] = 1,30 K_H = 0,21, содержание COOH-групп 40 экв/10⁶ г; NH₂-группы отсутствуют.

Таблица 3

Условия и результаты модификации полiamида 548 акролеином в ампулах

Образец, №	Условия модификации		Содержание C=C-связей, мол. %	[η] в H ₂ SO ₄ (уд. веса 1,83)	K _H	Содержание азота по Дюма, %
	температура, °C	время, часы				
31	80	0,5	19,4	1,59*	0,22	10,51
32	80	1,0	23,0	1,44	0,21	10,43
33	80	3,0	16,0	1,70	0,48	10,92
34	120	0,5	12,0	1,62	0,53	11,16
35	120	3,0	—	Нерастворим	—	8,20
36	160	1,0	—	То же	—	6,93

* Для исходного полiamида 548 [η] = 1,2; K_H = 0,33.

Результаты и их обсуждение

Из данных, приведенных в табл. 1—3, следует, что продукты модификации полiamида 548 акролеином, по сравнению с исходным полимером, приобретают ряд существенно отличных качеств: исчезают концевые аминогруппы, появляются непредельность и тенденция к повышению характеристической вязкости растворов.

Содержание двойных связей в продуктах модификации, определенное химически, во всех опытах значительно выше, чем могло бы быть в случае присоединения альдегида только по концевым аминогруппам (для исходного полиамида оно составляло бы 0,49 мол. %). Полное исчезновение в продуктах модификации аминогрупп, а также появление в ИК-спектрах полос поглощения в областях 960 и 1080–1130 cm^{-1} и некоторое уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3080 cm^{-1} , соответствующей N—H-связи (рис. 1), дает основание предполагать, что

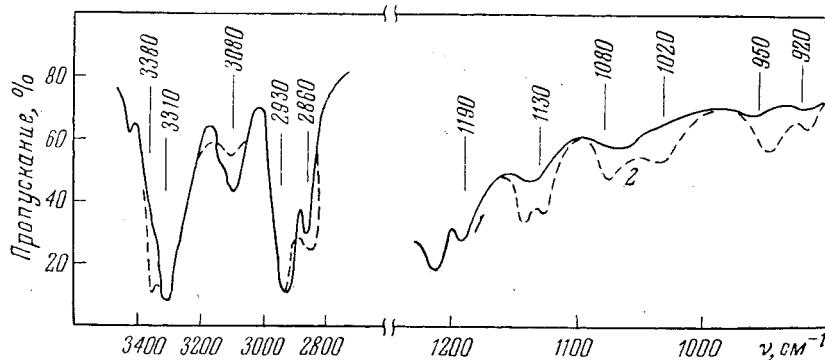
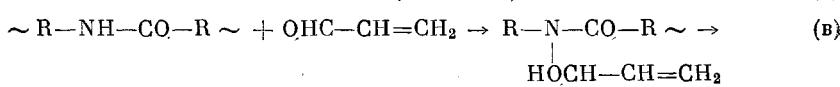
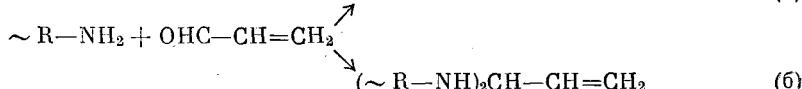
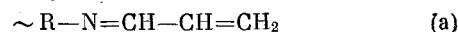
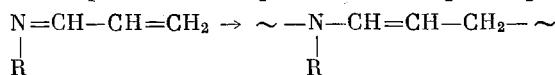


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полиамидных пленок:
1 — исходный образец; 2 — модифицированный образец 4

взаимодействие альдегида с полиамидом протекает как по концевым амино-, так и по амидным группам макромолекулы:



В этом процессе возможно также спшивание макроцепей (б), (г) [12, 13], что в отдельных случаях обуславливает некоторое повышение вязкости растворов продуктов модификации. Особенно заметно проявление реакции спшивания при модификации полиамидов в запаянных ампулах (табл. 3), т. е. в более жестких условиях. Имеющиеся литературные данные [14, 15] указывают на возможность участия азометиновой группы в дальнейшей полимеризации с образованием нерастворимых продуктов:



По-видимому, в более жестких условиях процесс спшивания конкурирует с углублением полимеризации с участием акролеина, что следует также из данных элементарного анализа (образцы 35–36).

В описанных выше условиях модификации при 50° получаются полностью спирторастворимые полиамиды, обладающие термореактивностью в результате присоединения альдегидов с непредельными связями. При этом, как было установлено в опытах, проведенных в отсутствие полиамида, гомополимеризация альдегида не имеет места.

Модификация полиамида с блокированными концевыми аминогруппами, по сравнению с исходным полиамидом, сопровождается некоторым понижением вязкости растворов (табл. 2). Причину понижения вязкости мы склонны искать не в развитии деструкционных процессов (что в данных условиях маловероятно), а в изменении конформации макромолекул в растворе вследствие присоединения к ним альдегида. Это подтверждается данными об изменении константы Хаггинса, которая свидетельствует об изменении линейности полимера или об ухудшении растворяющей способности растворителя [16, 17]. Нитевидные молекулы обычно имеют хорошую проницаемость для растворителя, поэтому их значения K_n малы.

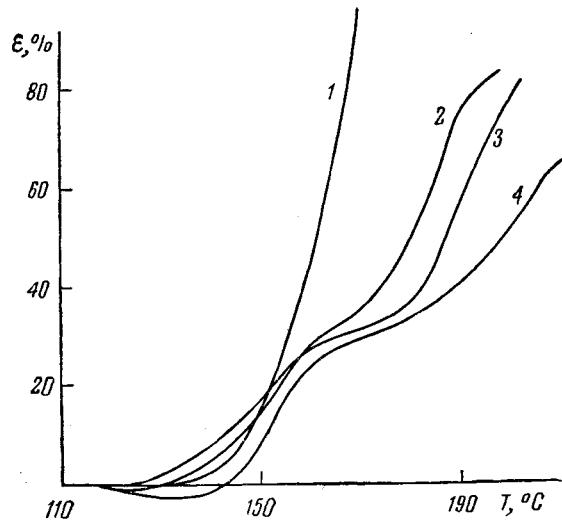


Рис. 2. Термомеханические кривые сжатия:
1 — исходный образец; 2 — модифицированный образец 4;
3 — образец 24; 4 — образец 33

Термомеханические кривые сжатия продуктов модификации (рис. 2) указывают, что происходящие под влиянием теплового воздействия структурные изменения обязаны своим появлением в основном введению в исходный полиамид новых групп. Появляется зона высокоэластического состояния, начало которой лежит несколько ниже, чем температура текучести исходного полиамида. С увеличением степени модификации зона высокоэластического состояния расширяется в сторону более высоких температур.

Из приведенных на рис. 3 рентгенограмм следует, что исходная полиамидная пленка имеет частично кристаллическую структуру — дифракционная картина характеризуется четко выраженным кольцами различной интенсивности. По мере возрастания степени модификации заметно уменьшается содержание кристаллической фазы, вследствие чего на рентгенограммах продуктов модификации наблюдаются широкие диффузные кольца. Очевидно, полиамиды после модификации акролеином, так же как и в случае модификации формальдегидом [18], становятся менее упорядоченными, а возникающие при термообработке поперечные сшивки создают дополнительные внутренние напряжения, углубляющие нарушение регулярности молекулярных цепей.

Выводы

1. Изучено взаимодействие смешанного полиамида 548 с акролеином в зависимости от температуры, продолжительности реакции, соотношения взаимодействующих компонентов, катализатора и других факторов.

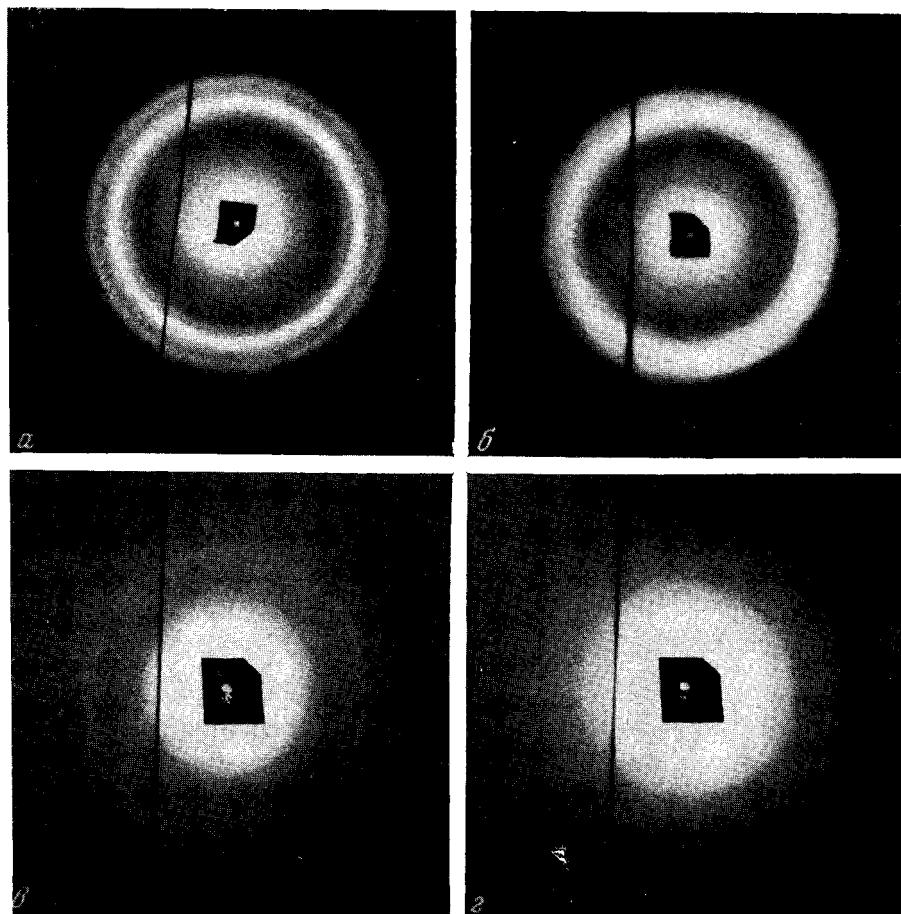


Рис. 3. Рентгенограммы пленок полиамида 548 и продуктов его модификации:
а — исходный полиамид 548; б — продукт модификации, содержащий 8,4 мол.% С=С-связей (образец 22); в — то же, содержит 25,2 моль% С=С-связей (образец 4); г — тот же образец после термообработки при 140° в течение 5 час.

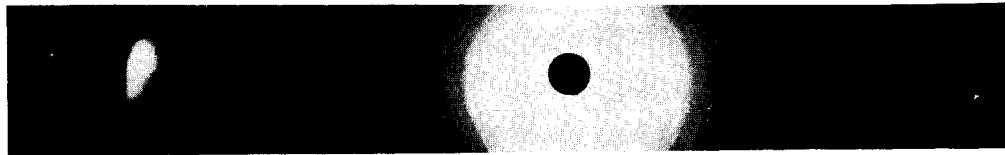


Рис. 1. Типичная рентгенограмма полиамида

2. Предложена схема взаимодействия полиамида с непредельным альдегидом; установлено преимущественное развитие реакции по амино- и амидным группам полимерной цепи с образованием спирто-растворимых продуктов модификации, обладающих термореактивностью вследствие наличия звеньев с непредельными связями.

3. Показано, что при жестких температурных условиях модификации полиамидов проявляются реакции сшивания макромолекул, протекающие в первую очередь с участием концевых аминогрупп.

4. На основе термомеханических и рентгенографических данных высказаны соображения об аморфизации полиамида при его модификации альдегидом и последующей термообработке.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Токарев, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., **6**, 850, 1964.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. В. Котрелев, Высокомолек. соед., **5**, 979, 1963.
3. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Г. В. Барабанова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., **5**, 900, 1963.
4. Г. И. Баерас, Г. Н. Бондарев, Л. Ф. Челпанова, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., **6**, 1821, 1964.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1955**, 1107.
6. W. Fester, Kolloid-Z., **188**, 127, 1963.
7. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2716, 1942.
8. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, **29**, 1703, 1956.
9. F. E. Critchfield, Analyt. Chem., **31**, 1406 (1959).
10. А. Я. Дринберг, Н. С. Червинская, Ж. прикл. химии, **27**, 983, 1308, 1954.
11. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, М., 1963, стр. 456.
12. R. Davis, B. E. Taborg, J. Polymer Sci., **A1**, 799, 1963.
13. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., **3**, 27, 1961.
14. Б. И. Ардашев, Ж. общ. химии, **16**, 47, 1946.
15. F. L. Cargnahan, C. D. Higd, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 4586, 1930.
16. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, **123**, 127, 1958.
17. S. Gundiah, S. L. Karig, J. Polymer Sci., **57**, 373, 1962.
18. А. В. Ермолина, Л. А. Родивилова, К. Н. Власова, Л. А. Игонин, Пласт. массы, 1960, № 11, 58.

MODIFICATION OF MIXED POLYAMIDES WITH ACROLEIN

G. I. Baeras, T. S. Okhrimenko

Summary

The modification of mixed polyamide with unsaturated aldehyde (acrolein) was carried out and the course of the reaction dependance on some parameters (temperature, time, catalyst etc.) was studied. Basing on the unsaturation change, viscosity, terminal and other groups in modified products the scheme of diamines and acrolein interaction was proposed. The double bond content in final products indicate that in the presence of acid catalysts the reaction of polyamide with aldehyde proceeds as on amine as on amide groups of polymer chain. The alkohol soluble thermoreactive products are formed. It was shown that at severe temperature conditions crosslinking of polyamide molecules begins and proceeds mainly on end groups.

On the basis of thermomechanical and X-ray data the considerations were put forward that it occurs polyamide amorphization at its modification and following thermal treatment.