

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 7

УДК 541.64:678.675

ПОЛИАМИДЫ И СОПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ДОДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИНА И ФУМАРИЛХЛОРИДА

О. Я. Федотова, В. В. Трезвов, Г. С. Колесников

Получение полиамидов из длиноцепных алифатических диаминов представляет теоретический и практический интерес в связи с тем, что полиамиды на основе таких диаминов обладают повышенной агрессивостойкостью и высокими диэлектрическими показателями. Большое значение имеет также доступность додекаметилендиамина, который может быть легко получен из дихлордодекана. Дихлордодекан является продуктом электролиза щелочных солей ω -хлорэнантовой кислоты. Ранее были описаны полиамиды на основе додекаметилендиамина и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот [1], обладающие разнообразными свойствами в зависимости от строения используемых кислот. В данной работе синтезированы и описаны ненасыщенные полиамиды и сополиамиды на основе додекаметилендиамина и фумарилхлорида. Как показали результаты нашей работы, многие из полученных сополиамидов обладают рядом ценных свойств, выгодно отличающих их от обычных алифатических полиамидов.

Для синтеза полиамидов и сополиамидов был выбран метод поликонденсации на поверхности раздела фаз, протекающей при невысоких температурах и позволяющей сохранить ненасыщенные связи в полиамидах. Нами была проведена работа по определению оптимальных условий межфазной поликонденсации додекаметилендиамина (ДМДА) и фумарилхлорида (ФХ), а также изучены некоторые физико-химические свойства полиамидов и сополиамидов на основе N,N' -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана, ДМДА и ФХ. Выбор второго диамина не был случайным. Он обусловлен стремлением ввести ароматический радикал и в то же время понизить концентрацию водородных связей между макромолекулами полиамида, повысив тем самым растворимость полимеров в органических растворителях и в мономерах винильного типа.

Экспериментальная часть

Дихлоргидрат 1,12-додекаметилендиамина (ДМДА) был получен по реакции Габриэля [2] из 1,12-дихлордодекана.

Фумарилхлорид, синтезированный по известной методике [3], имел чистоту не менее 99 %.

Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан (ДЭТМ) был получен из этил- α -толуидина и формалина в кислой среде и имел чистоту 99,8 % [4].

Реакцию поликонденсации проводили в пробирке с винтовой мешалкой при 20° и при скорости перемешивания 4000 об/мин. Продолжительность перемешивания составляла 30 мин.

Полученные полиамиды очищали от побочных продуктов экстракцией спиртом на холода.

Обсуждение результатов

Изучение процесса межфазной поликонденсации ДМДА и ФХ было начато с изучения зависимости удельной вязкости и выхода полимера от количества вводимой щелочи. Эти опыты были проведены при использовании различных растворителей в качестве органической фазы при кон-

центрации исходных веществ 0,1 моль/л. Как видно из рис. 1, а и б, оптимальное количество вводимой щелочи равно 4 молям на моль хлоргидрата диамина, из которых 2 моля расходуется на перевод хлоргидрата диамина в диамин-основание и 2 моля щелочи связывают хлористый водород, выделяющийся в процессе поликонденсации. Введение большего количества щелочи резко ускоряет гидролиз ФХ и концевых хлорангид-

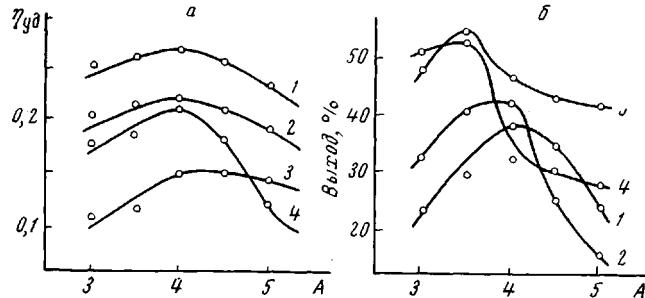


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости раствора ПДМФА (а) и выхода (б) от количества вводимой щелочи

Органическая фаза: 1 — бензоль, 2 — хлороформ, 3 — метиленхлорид, 4 — четыреххлористый углерод. А — количество молей NaOH на моль ДМДА

ридных групп полимера, что приводит к уменьшению молекулярного веса полиамида в результате образования карбоксильных групп, не вступающих в реакцию в условиях поликонденсации на поверхности раздела фаз.

При выяснении зависимости молекулярного веса и выхода полиамида от концентрации исходных реагентов (рис. 2) было установлено, что получающийся полимер имеет максимальный молекулярный вес при концентрации реагентов 0,1 моль/л при использовании хлороформа в качестве органической фазы. При больших и меньших концентрациях исходных реагентов молекулярный вес полиамида уменьшался. Выход полиамида повышался с увеличением

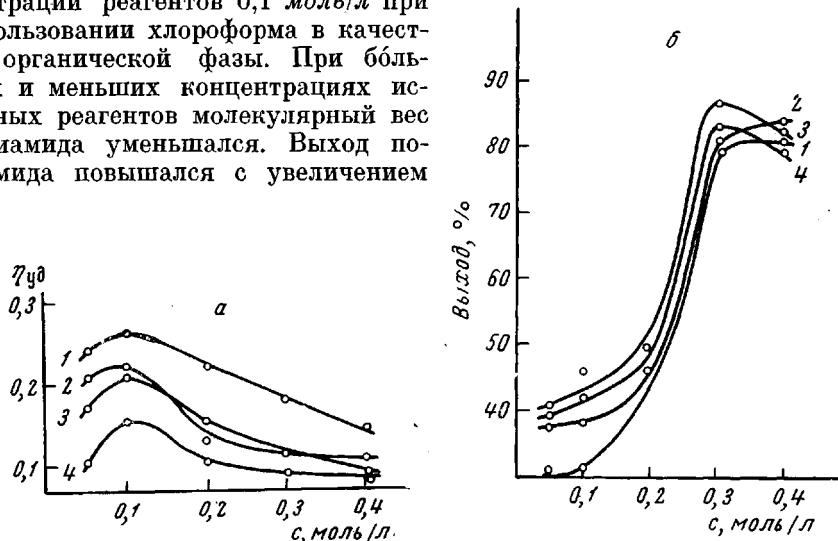


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости раствора ПДМФА (а) и выхода (б) от концентрации исходных реагентов и природы растворителя. Органическая фаза — см. рис. 1

концентрации исходных веществ и достигал максимальной величины при концентрации 0,3 моль/л. Наибольший выход при всех концентрациях получали в тех случаях, когда в качестве органической фазы использовали метиленхлорид. По-видимому, при применении более концентрированных растворов реагирующих веществ в процессе межфазной поликонден-

сации увеличивается число растущих цепей. Последнее приводит к уменьшению молекулярного веса и увеличению выхода полиамида. Следует учитывать также и реакцию гомогенного гидролиза ФХ в органической фазе (растворенной в ней водой), приводящую к прекращению роста материальной цепи.

Исследование влияния избытка одного из реагентов на молекулярный вес полиамида проводили при постоянных объемах фаз, т. е. при изменении концентрации реагентов.

В этих условиях наблюдается зависимость молекулярного веса образующегося полимера от избытка любого из реагентов (рис. 3), однако она имеет вид, отличающийся от зависимости, предложенной Соколовым, исходя из диффузионной природы процесса межфазной поликонденсации [5] и подтвержденной некоторыми опытными данными [6]. Такое несоответствие можно объяснить тем, что коэффициент распределения диамина между органической и водной фазами больше единицы, т. е. диамин находится в органической фазе. Это приводит к тому, что регулирующая роль поверхности раздела фаз, обеспечивающая эквимолекулярность реагирующих веществ в зоне реакции, устраняется, и в данном случае процесс поликонденсации по своему механизму занимает промежуточное положение между эмульсионной и межфазной поликонденсацией. Поэтому избыток любого из реагентов приводит к уменьшению молекулярного веса полимера. Таким образом, был получен полидодекаметиленфумарамид (ПДМФА) с удельной вязкостью раствора 0,26 (5 г полимера на 1 л H_2SO_4) и выходом 38,5% и определены некоторые физико-химические свойства этого полиамида. ПДМФА растворяется только в концентрированной серной кислоте. Термомеханические исследования ПДМФА были проведены на приборе Журкова в токе азота при периодически прилагаемой нагрузке 2,5 kG/cm^2 . Полученные результаты представлены на рис. 4.

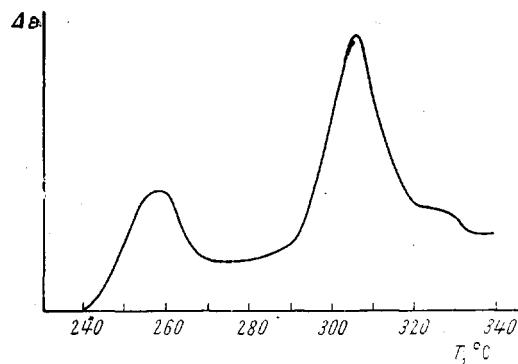


Рис. 4. Термомеханическая кривая ПДМФА

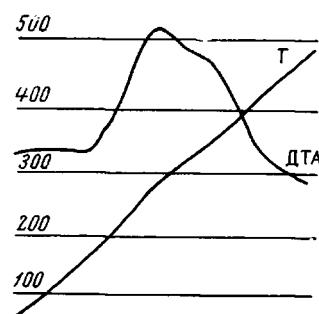


Рис. 5. Кривая дифференциально-термического анализа ПДМФА

Из рис. 4 видно, что при 245° полимер переходит в высокоэластичное состояние; при этом происходит внутренняя ориентация макромолекул и структурирование с участием двойных связей поверхностных слоев образца (поверхностный слой не растворяется в концентрированной серной кислоте). При 295° полимер претерпевает дополнительное структурирова-

ние и затем начинает разлагаться при 340° . Данные дифференциального термического анализа (ДТА) указывают на происходящую на воздухе термоокислительную деструкцию, которая начинается при 200° (рис. 5). Результаты определения потери веса ПДМФА в вакууме при различных температурах во времени представлены на рис. 6 и позволяют сделать вывод о достаточно высокой устойчивости полиамида к термической деструкции.

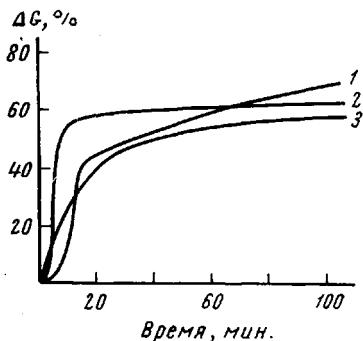


Рис. 6

Рис. 6. Потери веса ПДМФА в вакууме: 1 — 320, 2 — 380, 3 — 350°

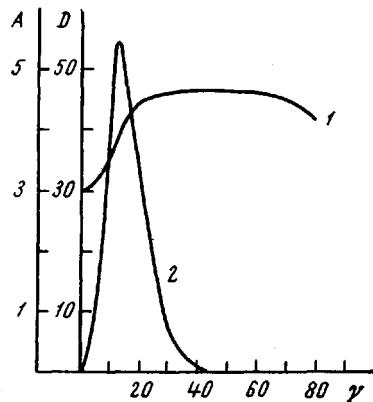


Рис. 7

Рис. 7. Кривые турбидиметрического титрования смешанного полиамида типа блок-сополимера: 1 — интегральная, 2 — дифференциальная кривые. $A = \Delta D / \Delta \gamma$, D — оптическая плотность, γ — количество осадителя, мл

Определенный теоретический и практический интерес представляет получение смешанных ненасыщенных полиамидов. Как указано выше, в качестве второго диамина был выбран ДЭТМ, который дает хорошо растворимый пленкообразующий полифумарамид. Оптимальные условия синтеза полидиметилдифенилметанфумар- N,N' -диэтиламида (АПФА) и его свойства были описаны ранее [7, 8]. Эти условия существенно отличаются от оптимальных условий синтеза ПДМФА. Так, например, АПФА с максимальным молекулярным весом получается в кислой среде, тогда как додекаметилендиамин в кислой среде не реагирует с фумарилхлоридом и т. д.

Известно, что при действии хлорангидрида на смесь диаминов образуется смешанный полиамид [9]. При поликонденсации смеси ДМДА и ДЭТМ с ФХ в условиях, близких к оптимальным условиям синтеза АДМФА, также образуются смешанные полиамиды, однако они имеют низкий молекулярный вес. Для получения более высокомолекулярных полимеров раствор ФХ, взятого в количестве 1 моль ФХ на 1 моль смеси

Таблица 1

Растворимость смешанных полиамидов

Растворитель	Статистические смешанные полиамиды, №								Смешанные полиамиды типа блок-сополимеров, №									
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бензол	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир	р	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир	ир
Метиленхлорид	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир	р	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир	ир
ДМДА	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир	р	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир	ир
Муравьиная кислота	р	р	р	р	ир	ир	ир	ир	р	р	р	р	р	ир	ир	ир	ир	ир

Примечание. 1. Содержание додекаметилендиамина в исходной смеси диаминов (мол. %): № 1—3, № 2—5, № 3—10, № 4—20, № 5—40, № 6—60, № 7—80, № 8—90, № 9—95, № 10—97.
2. р — растворим, ир — нерастворим, ир — малорастворим.

диаминов, добавляли к суспензии ДЭТМ (которого брали менее 1 моля на моль ФХ) в водной фазе, а затем через 5 мин. к образовавшемуся олигомеру с концевыми хлорангидридными группами и непрореагировавшему фумарилхлориду прибавляли ДМДА (до общего количества, равного молю на моль ФХ) и требуемое количество щелочи для создания оптимальных условий синтеза ПДМФА. Полученный таким методом почти

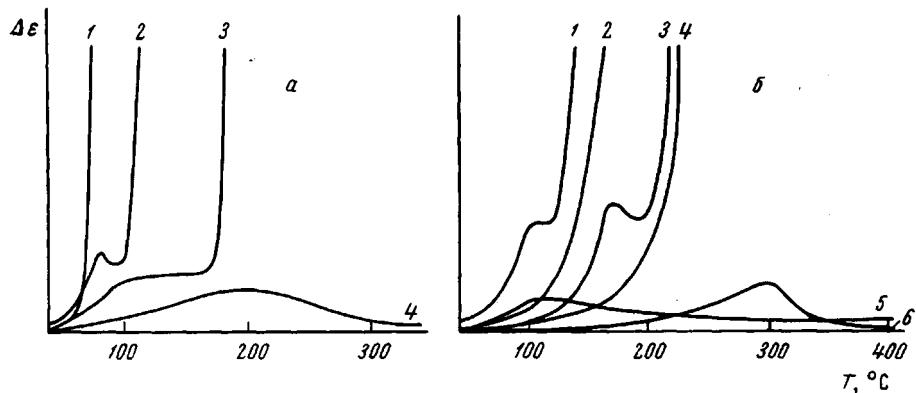


Рис. 8. Термомеханические кривые смешанных среднестатистических полиамидов (а) и полиамидов типа блок-сополимеров (б). Содержание додекаметилендиамина в исходной смеси диаминов (моль. %)

Содержание додекаметилендиамина в исходной смеси диаминов (моль. %); а: 1 — 10, 2 — 40, 3 — 80, 4 — 95; б: 1 — 60, 2 — 40, 3 — 20, 4 — 3, 5 — 80, 6 — 97

с количественным выходом полимер представляет собой, как показали результаты турбидиметрического титрования (рис. 7), смешанный полиамид. При синтезе смешанных полиамидов поликонденсацией смеси диаминов с хлорангидридом получаются смешанные среднестатистические полиамиды. Строение полиамидов, полученных последовательным введением в реакцию компонентов смеси, определяется самим методом их получения. Такие смешанные полиамиды будут состоять из блоков АПФА, полученных на первой стадии реакции, связанных между собой остатками ДМДА или блоками ПДМФА. Сравнение термомеханических свойств и растворимости смешанных полиамидов, полученных этими двумя методами, также показывает различие в их строении (табл. 1, рис. 8). Температура плавления смешанных среднестатистических полиамидов изменяется в широком диапазоне температур в зависимости от состава исходной смеси диаминов. При небольшом содержании (10%) ДМДА в исходной смеси диаминов температура плавления полученного сополиамида резко понижается по сравнению с АПФА, а затем повышается с увеличением содержания ДМДА в исходной смеси диаминов. У смешанных полиамидов, полученных по второму методу, с увеличением содержания ДМДА в исходной смеси диаминов температура плавления полимеров плавно понижается, а при содержании ДМДА в исходной смеси диаминов 80% полимер структурируется при нагревании. Интересно, что при увеличении содержания ДМДА в исходной смеси диаминов у смешанных полиамидов, полученных по второму методу,

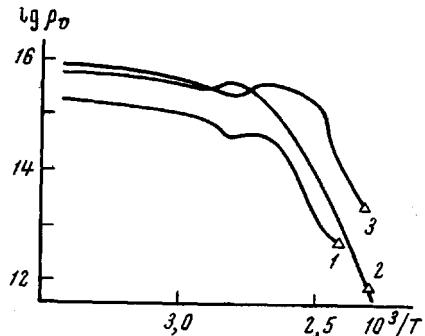


Рис. 9. Зависимость удельного объемного сопротивления (ρ_v) смешанных полиамидов типа блок-сополимеров от температуры

Содержание додекаметилендиамина в исходной смеси диаминов (моль. %): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40

сначала появляется небольшая область высокой эластичности, которая затем исчезает и вновь появляется при дальнейшем увеличении содержания ДМДА. Эти различия в поведении смешанных полиамидов, полученных двумя методами, также показывают, что смешанные полиамиды, полученные по второму методу, имеют строение блок-сополимеров.

Из синтезированных смешанных полиамидов, имеющих строение блок-сополимеров, были получены пленки поливом из раствора и определены их физико-механические показатели. Результаты представлены в табл. 2, 3. Механические свойства этих пленок находятся в пределах ха-

Таблица 2

Механические свойства пленок из смешанных полиамидов типа блок-сополимеров

Полимер	Эластич- ская проч- ность, кГ/мм ²	Прочность при расти- жении, кГ/мм ²	Разрывное удлинение, %	Модуль элас- тичности, кГ/см ²
№ 2 (см. табл. 1)	4,0	9,1	5,1	25000
№ 4 (см. табл. 1)	2,5	4,3	8,0	25000
Полиариллат (япон- ский)	5,7	9,5	10,0	—
Поликарбонат (япон- ский)	—	6,5—7,0	8—10	19000—21000
Полиамидная плен- ка ПК-4 [10]	—	Ориентированная 8,0 Неориентирован- ная 2,5	—	—

Таблица 3

Диэлектрические свойства пленок на основе смешанных ненасыщенных полиамидов типа блок-сополимеров

Свойство пленок	Полифу- маримид АПФА	Найлон 6,6	№ 4 (см. табл. 1)
Удельное объемное сопро- тивление, ом·см	$1,9 \cdot 10^{15}$	$1,4 \cdot 10^{13}—1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{16}$
Тангенс угла диэлектриче- ских потерь при 50 гц	0,0067	0,04	—
10 ³ гц	—	—	0,004
10 ⁶ гц	0,0087	0,02—0,03	0,001
Пробивное напряжение, кВ/мм	122—125	15	120—180

рактерных для широко известных полимерных материалов. Для сравнения в табл. 2 приведены данные параллельного испытания некоторых промышленных материалов. Полученные пленки имеют очень высокие для полиамидов диэлектрические показатели. Обращает на себя внимание очень высокое удельное объемное сопротивление, которое сохраняется до 150° (рис. 9). Кроме того, эти полиамиды имеют значение тангенса угла диэлектрических потерь, которое на 1—2 порядка меньше соответствующих величин у промышленных полиамидов, и высокое пробивное напряжение (табл. 3).

Выходы

1. Изучены некоторые закономерности поликонденсации хлоргидрата додекаметилендиамина с фумарилхлоридом на поверхности раздела фаз и определены некоторые физико-химические свойства полученного поли-додекаметиленфумарамида.

2. Показана возможность получения смешанных полиамидов типа блок-сополимеров с относительно высоким молекулярным весом в тех

случаях, когда условия получения соответствующих гомополиамидов существенно различаются.

3. Из смешанных полиамидов типа блок-сополимеров получены пленки и определены их физико-механические показатели.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. К олесников, О. Я. Ф едотова, В. В. Т резвов, В. Н. К узьмичева, Высокомолек. соед., А10, 2248, 1968.
2. S. G a b r i e l, Ber., 20, 224, 1887.
3. Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1952, т. 3, стр. 464.
4. О. Я. Ф едотова, М. А. А скаров, И. П. Л осев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.
5. Л. Б. С око лов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия» 1966, стр. 171.
6. Пат. США 2831834, 1958; РЖХим, 1961, 10П165.
7. О. Я. Ф едотова, И. П. Л осев, Н. М. К озырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
8. О. Я. Ф едотова, И. П. Л осев, Н. М. К озырева, Г. В. Барабанова, Н. А. Ч урочкина, Высокомолек. соед., 5, 900, 1963.
9. Л. В. К озлов, Диссертация, 1963.
10. Справочник по пластическим массам, изд-во «Химия», 1967, стр. 246.

POLYAMIDES AND COPOLYAMIDES BASED ON DODECAMETHYLENDIAMINE AND FUMARYLCHLORIDE

O. Ya. Fedotova, V. V. Trezvov, H. S. Kolesnikov

Summary

Interphase polycondensation of dodecamthylenediamine dihydrochloride (DMDA) with fumarylchloride has been investigated. Prepared polydodecamethylenefumaramide is soluble only in concentrated H_2SO_4 and is structurated at heating. Possibility to obtain copolyamides with block-structure on the basis of DMDA and N,N' -diethyl-4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane and fumarylchloride when conditions for synthesis of the homopolymers differ has been shown. Mixed polyamides give films with good mechanical and dielectric properties.