

УДК 541.64:678.675:678.01:(53+54)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий

Одним из методов модификации свойств полиамидов является совместная поликонденсация ацилирующих веществ и двух диаминов различного строения.

Совместная поликонденсация в расплаве различных алифатических солей диаминов и дикарбоновых кислот, а также лактамов привела к получению многочисленных образцов полиамидов с разнообразными свойствами [1], зависящими от соотношения компонентов и их природы. Одним из нас [2] были получены смешанные полиамиды совместной поликонденсацией в расплаве соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соли АГ) с рядом ароматических диаминов и адипиновой кислотой. Были описаны свойства смешанных полиамидов в зависимости от соотношения исходных веществ, причем показано, что введение ароматического компонента значительно повышает температуру плавления смешанного полиамида по сравнению с полиамидом алифатического строения. Кривая зависимости температуры плавления смешанных полиамидов от состава имеет минимум при соотношении алифатической соли и ароматического компонента 0,6 : 0,4. Однако наряду с положительным влиянием ароматического компонента (повышение температуры плавления) имеет место и отрицательное, а именно молекулярные веса смешанных полиамидов были невысоки, прочность полимеров — мала. В присутствии ароматических диаминов синтез приходится проводить при высокой температуре в связи с высокой энергией активации реакции дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами — слабоосновными веществами, неспособными давать соли с дикарбоновыми кислотами. При высоких же температурах наблюдается нарушение эквимолекулярности соотношения исходных веществ либо за счет улетучивания компонентов, либо в связи с химическим изменением концевых групп растущих макромолекул.

В данной работе описаны результаты, полученные нами при синтезе смешанных полиамидов из соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соли АГ) и соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соли СГ) и соответственно кислот адипиновой (АК) и себациновой (СК) с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном (ДАДТМ). Целью исследования являлось получение высокомолекулярных смешанных полиамидов как путем подбора соответствующих оптимальных условий, так и введением катализатора или дегидратирующего агента — полифосфорной кислоты (ПФК).

Были опробованы многочисленные варианты условий синтеза, а именно: изменение температуры, давления, соотношения исходных веществ, аппаратурного оформления и т. д. Однако ни в одном из опытов нам не удалось поднять молекулярный вес полиамидов выше 8000—10 000 (таблица). По данным рентгеноструктурного анализа почти все полученные полиамиды имели кристаллическую структуру. Исключение составляли образцы 2 и 3 (таблица), которые имели аморфное строение, что можно связать с возникновением неупорядоченности строения при наличии небольших количеств ароматического компонента, достаточных для нарушения системы межмолекулярных водородных связей.

Все полученные полиамиды имели высокую поверхностную твердость, хрупкость при изломе и не растворялись в обычных для полиамидов раст-

ворителях. Термомеханические кривые (рис. 1) не имеют области высокой эластичности, за исключением образцов 1 и 2, содержащих большую долю алифатического компонента. Образец 6 (таблица) имел наибольшую температуру плавления и при максимально большом содержании ароматического компонента наиболее высокий молекулярный вес и прочность на излом. При этом соотношении компонентов была исследована возможность синтеза смешанных полиамидов с высокими молекулярными весами

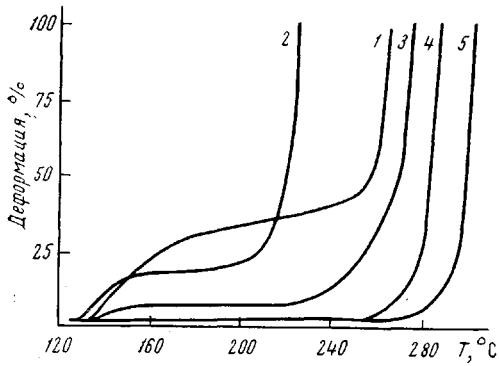


Рис. 1. Зависимость деформаций от температуры смешанных полиамидов с различным содержанием алифатического компонента

Мольное соотношение ДАДТМ : ГМДА : АК: 1—
0,2 : 0,8 : 1, 2—0,4 : 0,6 : 1, 3—0,87 : 0,13 : 1, 4—
0,94 : 0,06 : 1, 5—0,98 : 0,02 : 1 (ГМДА взят в виде соли с адициновой кислотой)

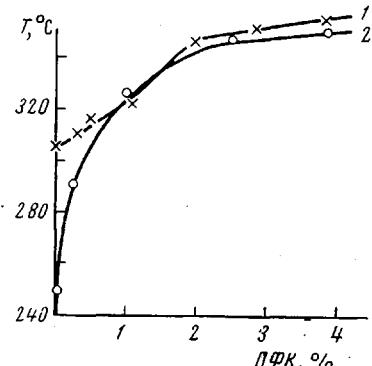


Рис. 2. Зависимость температуры плавления смешанных полиамидов от количества вязкой ПФК

Мольное соотношение ДАДТМ : ГМДА : АК = 0,98 : 0,02 : 1 (1),
ДАДТМ : ГМДА : СК = 0,98 : 0,02 : 1 (2)

и удовлетворительными физико-механическими характеристиками в присутствии ПФК, как легидратирующего агента.

В результате поликонденсации в расплаве тех же исходных веществ, при мольном соотношении ДАДТМ : ГМДА : СК = 0,98 : 0,02 : 1, ДАДТМ : ГМДА : АК = 0,98 : 0,2 : 1 был получен ряд смешанных полиамидов с различными температурами плавления, зависящими от количества введенной ПФК (рис. 2) (ГМДА — был взят в виде соли с адициновой и себациновой кислотами).

Совместная поликонденсация

Образец, №	Мольное соотношение			Аминное число	Кислотное число	Т. пл., °C	d , г/см ³	Мол. вес по концевым группам
	ГМДА	ДАДТМ	кислота					

Соль АГ — ДАДТМ — АК

1	1	0	0	3,8	8,2	252—253	1,14	9300
2	0,8	0,2	1	4,2	8,6	242—244	1,09	8900
3	0,6	0,4	1	4,8	10,2	219—223	1,16	7400
4	0,13	0,87	1	3,7	7,8	247—249	1,14	9800
5	0,06	0,94	1	3,9	8,3	282—286	1,02	9500
6	0,02	0,98	1	4,3	9,5	308—311	1,01	8300
7	0	1	1	4,2	8,8	326—329	1,04	8600

Соль СГ — ДАДТМ — СК

8	1	0	0	5,0	9,9	214—217	1,04	7300
9	0,8	0,2	1	5,6	11,6	176—178	1,21	6600
10	0,6	0,4	1	6,6	12,4	153—154	1,187	5500
11	0,13	0,87	1	4,7	9,6	232—234	1,143	7900
12	0,06	0,94	1	5,1	10,8	237—239	1,06	7200
13	0,02	0,98	1	6,2	12,0	248—251	1,02	6500

На термомеханических кривых (рис. 3, а) отчетливо видны пики в области температур от 140 до 270°. С увеличением количества ПФК пики сдвигаются в область более высоких температур. В той же зависимости находится высота пиков на термомеханических кривых. С увеличением количества ПФК пик сдвигается в область более высоких температур и имеет большую величину. При сравнении характера термомеханических кривых с кривыми ДТА, снятыми на дериватографе, которые в областях тем-

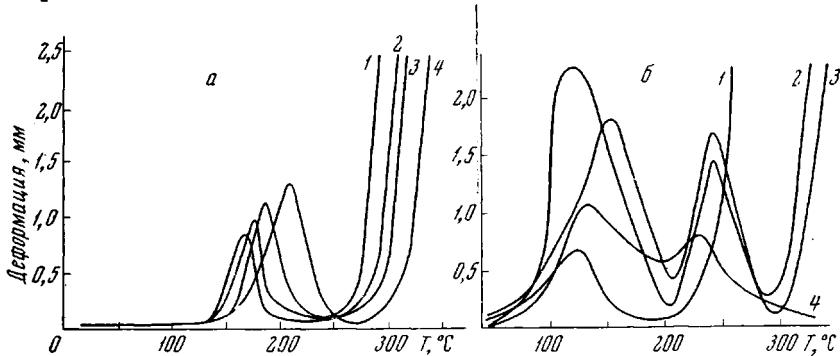


Рис. 3. Зависимость деформации смешанных полиамидов от температуры. Мольное соотношение ДАДТМ : ГМДА : АК = 0,98 : 0,02 : 1 (а) и ДАДТМ : ГМДА : СК = 0,98 : 0,02 : 1 (б)

Полиамиды получены в присутствии ПФК (вес. %): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4

ператур от 150 до 270° обнаруживают эндо- и экзотермические эффекты, можно определить природу пиков. Наличие пика вызвано плавлением, в процессе которого происходит образование кристаллической структуры, плавящейся в свою очередь при более высокой температуре. Что касается полимеров, полученных на основе соли СГ, ДАДТМ и СК, то их поведение при термомеханических исследованиях отличается от описанного.

На рис. 3, б, где представлена зависимость деформации от температуры, отчетливо видны два пика. Характер тепловых эффектов на кривых ДТА, снятых на дериватографе, и наличие двух пиков на термомеханических кривых позволяют сделать вывод о двукратной последовательной кристаллизации полиамида. Возможность этого процесса, по-видимому, связана с наличием длинного алифатического радикала в себациновой кислоте, определяющего повышенную степень деформируемости макромолекулы и возможность образования при различных температурах в условиях наложения силы упорядоченной структуры. При этом вначале величина деформации падает, а затем снова при повышении температуры происходит повторная кристаллизация, проявляющаяся в падении деформируемости макромолекулы и только при 300° и выше наблюдается необратимое течение полимера.

Сдвиг температур переходов на термомеханических кривых связан с количеством введенной ПФК. С увеличением количества введенной ПФК повышается температура необратимого течения. Исключением является образец, полученный в присутствии 4% ПФК (рис. 3, а), у которого не удалось определить температуру течения, так как в области 300° и выше наблюдалось необратимое уменьшение деформации, связанное, по-видимому, с образованием «сплошной» структуры. Полиамиды, полученные в присутствии ПФК, устойчивы к нагреванию в дериватографе. В пределах до 300° не обнаруживается потеря веса полимерами, причем с увеличением количества ПФК при синтезе устойчивость полиамидов повышается (рис. 4, а). Оба ряда полимеров имеют примерно одинаковую устойчивость (рис. 4, б).

Механизм действия ПФК при синтезе полиамидов недостаточно ясен. Считают [3], что ПФК повышает реакционную способность электрофильт-

ного углеродного атома карбонильной группы и действует как эффективный дегидратирующий агент. Несомненно, что ПФК дает соль с диамином.

Нами качественно обнаружено наличие фосфора в полимере, тщательно освобожденном от низкомолекулярных примесей и ПФК.

Полиамиды, полученные в присутствии ПФК, не растворяются в обычных для полиамидов растворителях, что косвенно свидетельствует о том, что их молекулярный вес значительно выше, чем полиамидов, полученных в отсутствие ПФК. Кроме того содержание концевых групп невозможно определить обратным потенциометрическим титрованием, так как эта величина лежит в пределах ошибки метода определения. Это обстоятельство

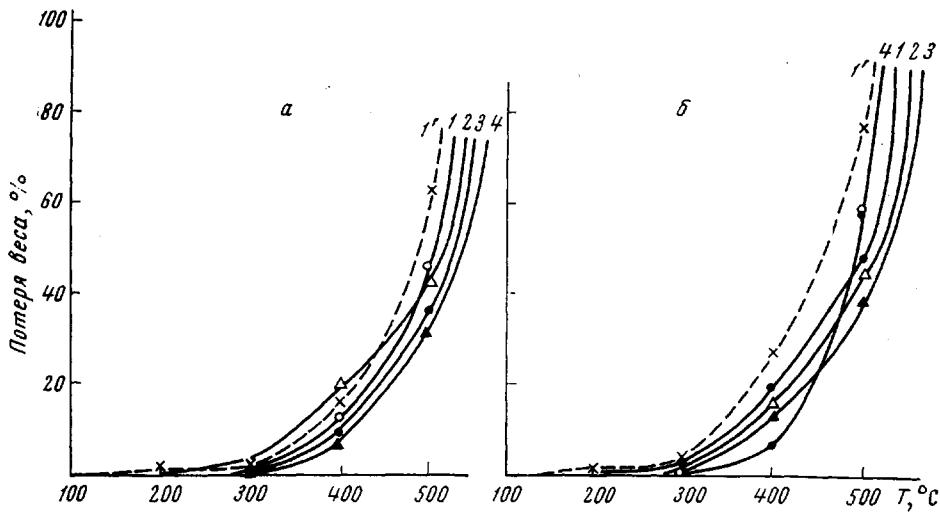


Рис. 4. Зависимость потери веса смешанными полиамидами от температуры. Мольное соотношение ДАДТМ : ГМДА : АК = 0,98 : 0,02 : 1 (а) и ДАДТМ : ГМДА : СК = 0,98 : 0,02 : 1 (б)

Полиамиды получены в присутствии ПФК (вес. %): 0 — 0; 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4

также указывает на то, что молекулярный вес полимеров, полученных в присутствии ПФК, значительно выше, чем без нее.

Из смешанного полимера, полученного при мольном соотношении ДАДТМ : ГМДА : ДАДТМ : АК = 0,98 : 0,02 : 1 в присутствии 1 % ПФК были изготовлены пленки методом прессования, имеющие предел прочности при растяжении 600—660 кГ/см². Высокая прочность этого образца отличает его от соответствующего сополимера, полученного в отсутствие ПФК.

Экспериментальная часть

Все исходные вещества очищали перекристаллизацией. Совместную поликонденсацию ДАДТМ (т. пл. 155°), АК (т. пл. 151°) и соли АГ (т. пл. 192°), ДАДТМ, СК (т. пл. 133°) и соли СГ (т. пл. 168°) проводили при таком соотношении исходных компонентов, чтобы общее количество как адипиновой, так и себациновой кислот (как в свободном состоянии, так и содержащейся в соли) было эквимолекулярно общему количеству диаминов.

Совместную поликонденсацию проводили при температурах от 150 до 350° одновременно в нескольких пробирках с боковыми отводами, обогреваемых сплавом Вуда. Первую стадию реакции проводили в токе азота в течение от 3 до 10 час., после чего в пробирках создавали вакуум (остаточное давление 3—5 мм).

Термомеханические кривые снимали на консистометре Журкова при периодически прилагаемой нагрузке 1,5 кГ/см² и при скорости повышения температуры 2°/мин.

Кислотные числа определяли обратным титрованием (потенциометрическим методом).

Выводы

1. Синтезированы смешанные полиамиды на основе 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана, соли АГ и адипиновой кислоты и на основе 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана, соли СГ и себациновой кислоты, изучено влияние доли алифатического компонента на свойства полученных полиамидов.

2. Показано, что применение полифосфорной кислоты (ПФК) при синтезе полиамидов различного состава способствует получению высоко-молекулярных полимеров в расплаве, легко образующих упорядоченные структуры, с повышенными температурами плавления и высокой термостойкостью.

3. Исследовано влияние концентрации ПФК на свойства полиамидов и найдено, что оптимальной концентрацией ПФК является 4% от веса исходных компонентов.

4. Установлено, что оптимальное количество (0,02 моля) алифатического диамина способствует образованию упорядоченной структуры с повышенной прочностью по сравнению с гомополимером из ароматического диамина и той же кислоты.

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

Поступила в редакцию
30 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов, Научн. доклады высшей школы, 1, 159, 1959.
3. Пат. ГДР 23607; РЖХим, 187124, 1963.

SYNTHESIS AND STUDYING OF MIXED POLYAMIDES

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, I. A. Donetskii

Summary

Heat resistant mixed polyamides based on 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, AG-salt and adipic acid and also 4,4-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, SG-salt and sebasic acid have been prepared. Heat resistance and strength are noticeably increased at addition of polyphosphoric acid as catalyst.