

ПОВЕРХНОСТНАЯ АНТИСТАТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

*Копылов В. В., Коробко А. П., Праведников А. Н.,
Чередниченко В. М.*

Пленки и волокна из алифатических полиамидов (АПА) обладают рядом ценных свойств, таких, как высокая прочность, эластичность, стойкость к тепловому и окислительному старению и др. Однако существенным недостатком АПА является способность накапливать и удерживать в течение длительного времени поверхностный заряд статического электричества, что ограничивает возможности применения полиамидных материалов в равной мере в технических и бытовых изделиях. Кроме того, химическая природа АПА не позволяет получать стойкую поверхностную их окраску большинством известных красителей.

В настоящее время разработан ряд специальных методов модификации полимерных материалов с целью улучшения их окрашиваемости и придания им антистатических свойств. Эти методы основаны на том, что на поверхности полимерного изделия появляются функциональные группы типа гидроксильных, аминных, кислотных и т. п., обеспечивающие ионную электропроводность и фиксацию красителей. Известные способы такой модификации АПА можно систематизировать в четыре группы.

1. Сополимеризация лактамов в массе с аналогичными мономерами, содержащими кроме амино- и карбоксильных другие функциональные группы [1]. Этот способ приводит, по сути дела, к получению новых сополимеров с иными физико-механическими свойствами, чем у самих АПА. Кроме того, этот способ принципиально непригоден для модификации свойств готовых изделий из АПА.

2. Введение в массу расплава полимера, например при его прядении, различных функциональных добавок типа сульфированных полизэфиров, кремниевых эфиров и др. [2, 3]. Недостатки этого способа те же, что и у первого.

3. Прививочная сополимеризация ненасыщенных кислот [4, 5] на АПА. Этот метод обеспечивает высокую эффективность модификации при сравнительно невысоком удельном расходе модифицирующего агента, но, как правило, требует сложного аппаратурного оформления.

4. Нанесение на АПА поверхностных, преимущественно полимерных покрытий из гидрокси-, карбокси- и аминофункциональных соединений [6–11]. Модификация АПА по этому способу технологически проста, высокоэффективна, не затрагивает физико-механических свойств АПА, но, к сожалению, нестойка, особенно в условиях влажной обработки, например стирки.

Более конкретно технические пути реализации этих способов, химический состав модифицирующих антистатических средств и свойства текстильных материалов, обработанных антистатиками, систематизированы в обзоре [12].

За исключением радиационной прививочной сополимеризации, все известные методы антистатической модификации АПА основаны на механической обработке полимера антистатиком. Реакции полимераналогичных преобразований не использовались из-за низкой реакционной способности как полиметиленовых цепочек, так и алифатических амидных групп.

Нами установлено, что наличие π -электронной системы в α -положении к галогену в алкилгалогенидах резко повышает их реакционную способность по отношению к N-алкилзамещенным алифатическим амидам. Как показано в табл. 1, полимераналогичная реакция активированных алкилгалогенидов с полиамидом 6 протекает в мягких условиях. При этом на

первой стадии образуются продукты, содержащие галоген в количестве, строго эквимольном конечному содержанию присоединившихся групп. Под действием воды или сильного нагревания этот галоген отщепляется в форме галоидводорода, что позволяет описать протекающие реакции следующей схемой: $\text{RCONHR}' + \text{XR}'' \rightarrow [\text{RCONHR}'\text{R}'']^{+}\text{X}^{-} \rightarrow \text{RCONR}'\text{R}''$, где R'' — алкенильная, алкиларильная, алкилкарбоксильная и т. п. группа. Этот механизм был подтвержден также синтезом этилацетилглицина из N-этилацетамида и хлоруксусной кислоты. Продукт этой реакции оказался идентичным продукту ацетилирования N-этилглицина — N-этил-N-ацетилглицином.

Таблица 1

Взаимодействие активированных алкилгалогенидов с полиамидом 6

Реактив, %	Растворитель	Время, часы	T, °C	Q *
Аллил хлористый, 100	—	4	40	1,0
Аллил бромистый, 50	Бензол	3	60	20
Бензил хлористый, 100	—	2	65	10
Хлоруксусная кислота, 2,5	Бензол	4	80	6,3
То же 0,5	Гептан	4	80	1
» 0,5	»	100 суток	20	7
Бромуксусная кислота, 0,5	»	»	20	13,3
Иодуксусная кислота, 0,5	»	»	20	12,9

* Количество присоединившихся групп на 100 амидных по данным элементного анализа, ИК-спектрофотометрии и титрования.

Таблица 2

Изменение поверхностного сопротивления ткани ρ из полиамида 6 после обработки ее растворами хлоруксусной кислоты

Растворитель	T, °C	Время, часы	ρ, ом	
			сразу после обработки	после 100 час. кипячения в воде
Бензол	20	24	10^{11}	10^{12}
»	80	0,5	10^{10}	10^{10}
Гептан	20	24	10^{12}	10^{12}
»	80	0,5	10^{10}	10^{10}
Дихлорэтан	20	24	10^{11}	10^{11}
»	80	0,5	10^{10}	10^{10}
Без обработки	—	—	10^{14}	10^{14}

Как видно из табл. 1 и 2, повышение концентрации реагентов, температуры проведения процесса и замена хлора на бром или иод в алкилгалогениде приводят к увеличению степени поверхностной модификации АПА. Соответственно этому наблюдается снижение удельного поверхностного сопротивления АПА в $10^2 - 10^4$ раз, стойкое в условиях влажной обработки АПА.

Интересно отметить, что в зависимости от применяемого растворителя взаимодействие амидных групп АПА с реагентом происходит либо преимущественно на поверхности, либо по всей массе полимера. Как видно из табл. 3, при действии раствора хлоруксусной кислоты в гептане на полиамид 66 количество привитых COOH-групп увеличивается прямо пропорционально удельной поверхности пленки. В растворе в бензоле такого эффекта не наблюдается. Очевидно, бензол транспортирует хлоруксусную кислоту в массу полиамида, где и происходит ее взаимодействие с амидными группами.

Для подтверждения улучшения окрашиваемости АПА после их обработки галоидуксусными кислотами пленка, содержащая 13,3 COOH-групп на 100 звеньев полимерной цепи, была выдержана в течение 5–10 мин. при 80–90° в 0,5 %-ном водном растворе фуксина или малахитового зеленого. Данные спектрофотометрии исходной и обработанной пленки, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о значительно большем поглощении красителя обработанной пленкой. Аналогичные результаты были получены при окрашивании тканей из полиамидов 6 и 66 водными растворами красителей прямого чисто-голубого и прямого светопрочного.

Таблица 3

Влияние толщины пленки на прививку COOH-групп при обработке полиамида 66 раствором хлоруксусной кислоты

Толщина пленки, мм	Количество COOH-групп на 100 амидных	
	в гептане	в бензоле
0,05	12,5	6,6
0,10	10,5	6,7
0,20	7,0	6,3

Таблица 4

Влияние обработки пленки полиамида 6 раствором хлоруксусной кислоты на ее окрашивание трифенилметановыми красителями

Краситель	$\lambda, \text{ нм}$	$D_{\text{обр}}^{\lambda} / D_{\text{необр}}^{\lambda^*}$
Малахитовый зеленый	364	4,0
	435	3,1
	545	2,25
Фуксин	370	4,2
	578	2,1

* D^{λ} — оптическая плотность полосы с длиной волны $\lambda, \text{ нм}$.

Таким образом, установленная нами способность амидной группы в алифатических полиамидах вступать в реакцию с активированными алкилгалогенидами в мягких условиях позволила разработать способ поверхностной антистатической модификации изделий из алифатических полиамидов путем обработки их растворами галоидуксусных кислот в инертных растворителях [13]. В результате такой обработки протекает реакция полимераналогичного преобразования, что приводит к снижению поверхностного удельного сопротивления в 10^2 – 10^4 раз, стабильному при последующей влажной обработке.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1910469, 1970; Chem. Abstrs, 72, 32757e, 1970.
2. Японск. пат. 47260/74, 1974; РЖХим, 1975, 16Т482П.
3. Франц. пат. 2207956, 1974; РЖХим, 1975, 14С309П.
4. Пат. США 3090664, 1963; Chem. Abstrs, 59, 4136c, 1963.
5. Пат. ЮАР 6808346, 1969; Chem. Abstrs, 72, 32781h, 1970.
6. Пат. США 3522195, 1970; Chem. Abstrs, 73, 78512v, 1970.
7. Пат. США 3553111, 1971; Chem. Abstrs, 74, 77373j, 1971.
8. Пат. США 3595813, 1971; Chem. Abstrs, 75, 119117b, 1972.
9. Пат. США 3691110, 1972; Chem. Abstrs, 77, 166117h, 1972.
10. Авт. свид. 443883; Бюлл. изобретений, 1974, № 35, 57.
11. Авт. свид., 443884; Бюлл. изобретений, 1974, № 35, 57.
12. А. С. Крюкова, Р. А. Лапина, К. Г. Мизуч, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 293, 1970.
13. Авт. свид. 418494; Бюлл. изобретений, 1974, № 9, 84.