

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 11

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ

*Федотова О. Я., Прудков Б. М., Орбанне М. А.,
Миркинд Л. А., Корниенко А. Г., Нечипоренко В. Н.*

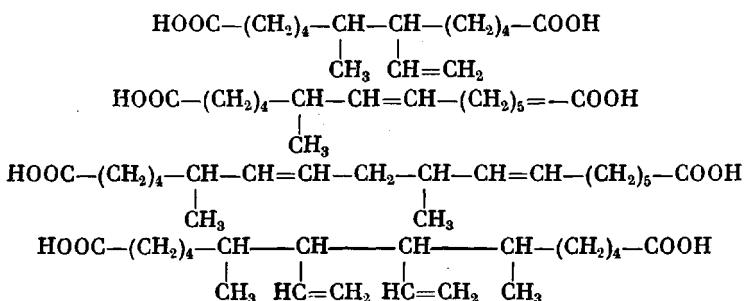
Получены и исследованы неописанные ранее ненасыщенные полиамиды на основе 6-додецен-5-метил-1,12-дикарбоновой и 6,10-гексадека-5,10-диметил-1,16-дикарбоновой кислот и гексаметилендиамина. Найдены оптимальные условия синтеза полииамидов в расплаве и описаны их некоторые свойства. Получены пленки поливом из раствора и определены физико-механические свойства и их зависимость от последующей термической обработки.

Высшие ненасыщенные дикарбоновые кислоты являются весьма перспективным сырьем для синтеза полииамидов и полиефиров, способных к химическим превращениям по двойным связям.

Некоторые представители ненасыщенных полииамидов и полиефиров на основе 6-додецен-1,12-дикарбоновой и 6,10-гексадека-5,10-диметил-1,16-дикарбоновой кислот и гексаметилендиамина были описаны нами ранее [1-4]. Данная работа посвящена синтезу и исследованию полииамидов из гексаметилендиамина и высших ненасыщенных дикарбоновых кислот разветвленного строения: 5-додецен-5-метил-1,12-дикарбоновой кислоты (K_{15}), 6,10-гексадека-5,10-диметил-1,16-дикарбоновой кислоты (K_{20}) и их изомеров. Эти кислоты интересны тем, что для их синтеза применяют пиперилен, который в настоящее время является цеиспользуемым отходом при переработке нефти. Наряду с этим кислоты содержат в своей цепи двойные связи, по которым возможны реакции структурирования различными методами [5].

Известно, что для обеспечения эквимольного соотношения дикарбоновой кислоты и диамина при поликонденсации в расплаве из исходных компонентов синтезируют средние соли, что определяет наиболее высокую ММ полииамидов.

Попытка получить соли типа адициновой кислоты и гексаметилендиамина из K_{15} и K_{20} дала отрицательные результаты; выделить кристаллические соли по общепринятым методикам не удается, что, очевидно, связано со строением ненасыщенных кислот. Использованные в работе кислоты K_{15} и K_{20} представляют собой смесь различных изомеров, так как они образуются в результате электрохимического синтеза из пиперилена и монометилового эфира адициновой кислоты. Реакция в этих условиях может протекать с образованием продуктов как 1,2-, так и 1,4-присоединения.



В связи с наличием смеси различных изомеров выкристаллизование соли крайне затруднено. Это определило выбор метода поликонденсации в расплаве свободных ненасыщенных кислот и гексаметилендиамина сначала в токе аргона, а затем при остаточном давлении 1,33 кПа. Реакцию проводили в реакционном сосуде, снабженном термометром, вводом для инертного газа и отводом для выделяющейся воды и вакуумной установкой.

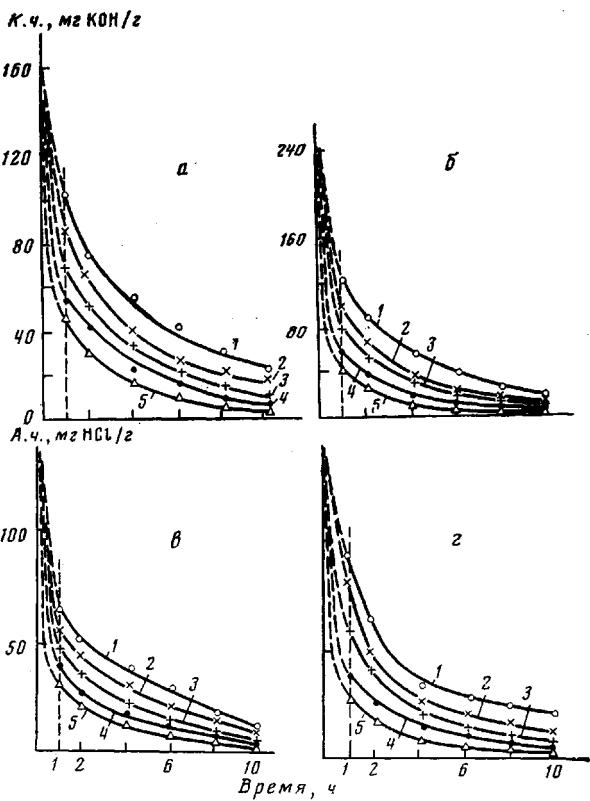


Рис. 1. Изменение кислотных (а, б) и аминного чисел (в, г) в процессе синтеза ПА-615 (а, в) и ПА-620 (б, г). Штриховые линии – понижение К.ч. в течение 1 ч при изменяющейся температуре. Здесь и на рис. 2: а, в: 1 – 180, 2 – 200, 3 – 220, 4 – 240, 5 – 260°; б, г: 1 – 200, 2 – 220, 3 – 240, 4 – 260, 5 – 280°

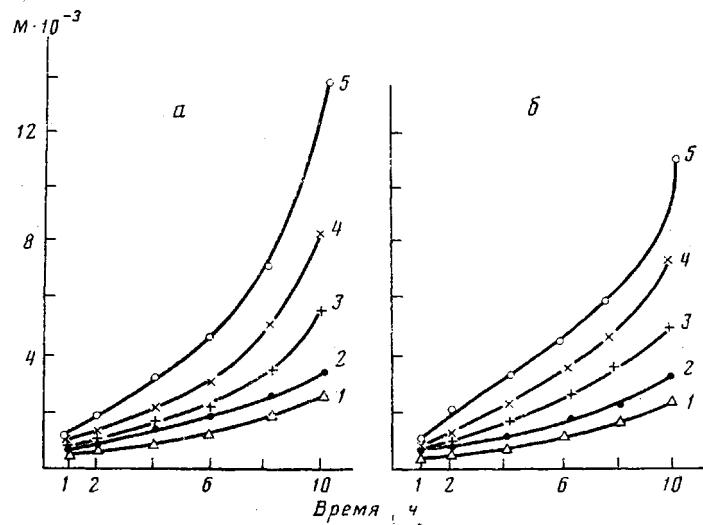


Рис. 2. Изменение ММ в процессе синтеза ПА-615 (а) и ПА-620 (б)

Контроль осуществляли по кислотным и амнимным числам (рис. 1), которые определяли по методике [6]. Значения ММ полиамидов были рассчитаны по концентрации концевых групп после переосаждения образцов по формуле [6]

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{К.ч} + \text{А.ч}}$$

На рис. 2 представлено изменение ММ в зависимости от времени реакции и температуры.

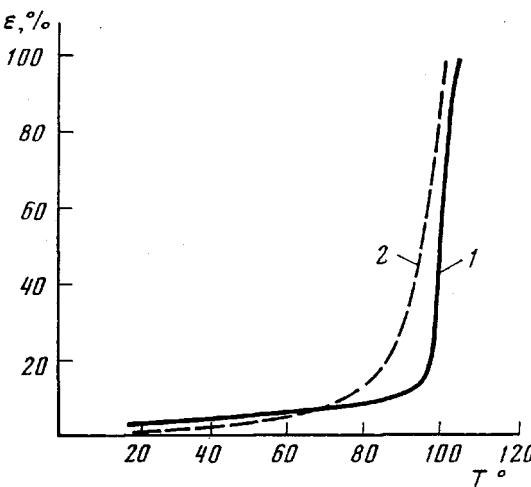


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамидов
ПА-615 (1) и ПА-620 (2)

Приведенную вязкость определяли для растворов полимера в ДМФ (0,5 г/дл) при 25°.

Кислотные и аминные числа (рис. 1) достигают минимальных значений в случае проведения реакции для ПА-615 (полиамид на основе К₁₅) при 260° и ПА-620 (полиамид на основе К₂₀) при 280°. ММ полученных полиамидов составляют ~14 000 (для ПА-615) и ~11 000 (для ПА-620) (рис. 2). Повышение температуры выше указанной приводит к образованию неплавких и нерастворимых продуктов через 2–4 ч после начала поликонденсации. Повышение температуры поликонденсации дает возможность активировать реакционноспособные группы и облегчить отвод низкомолекулярного продукта.

Некоторые свойства полимеров, полученных в оптимальных условиях, приведены ниже.

| Полиамид | ПА-615 | ПА-620 |
|--------------------|---------|--------|
| К.ч., мг KOH/г | 3,5 | 4,8 |
| А.ч. мг HCl/г | 3,0 | 3,3 |
| $M \cdot 10^{-3}$ | 133 | 113 |
| η_{sp} , дл/г | 0,65 | 0,44 |
| T_g , ° | 119–121 | 96–98 |

Для идентификации полученных полиамидов были сняты ИК-спектры гексаметилендиамина, дикарбоновых кислот К₁₅ и К₂₀, а также полимеров ПА-615 и ПА-620. На спектрах ПА-615 и ПА-620 хорошо различимы полосы, характерные для полиамидов: амид I при 1650 см⁻¹ и амид II при 1550 см⁻¹. Спектры полиамидов подтверждают также наличие водородных связей – полоса сильной интенсивности при 3300 см⁻¹.

Структура полиамидов была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-1. Интенсивность и форма пиков на дифрактограммах для ПА-615 и ПА-620 показывают, что полиамиды образуют кристаллическую структуру достаточно высокой упорядоченности.

Термомеханические кривые для полимеров, снятые при периодически прилагаемой нагрузке 50 Н/см² при десятисекундной выдержке (скорость повышения температуры составляет 1 град/мин) на консистометре Хеплера (рис. 3) обнаруживают более высокую температуру течения для ПА-615 по сравнению с ПА-620.

Температура плавления в капилляре для ПА-615 лежит в области 95–100°, а температура плавления для ПА-620 на 5° ниже.

На основании термогравиметрических исследований можно сделать вывод, что полученные полиамиды ведут себя как известные представители алифатических полиамидов.

Из полиамидов ПА-615 и ПА-620 были изготовлены пленки методом цаплива из раствора в ДМФ с последующим испарением растворителя.

Полученные пленки были подвергнуты термической обработке в течение 24 ч при различных температурах, при этом наблюдалось увеличение ММ полиамидов главным образом за счет доконденсации по концевым группам, так как структурирование по двойным связям происходит при более высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотова О. Я., Чернышова В. Г., Каменский И. В., Цейтлин Г. М., Фиошин М. Я., Камнева А. И., Миркинд Л. А., Салминь Л. А., Корниенко А. Г., Колесников Г. С., Штильман М. И. А. с. № 211082 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1968, № 7, с. 77.
2. Федотова О. Я., Цейтлин Г. М., Каменский И. В., Кафанова В. Ф., Фиошин М. Я., Миркинд Л. А., Камнева А. И., Салминь Л. А., Корниенко А. Г. А. с. 188435 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1965, № 4, с. 61.
3. Федотова О. Я., Штильман М. И., Колесников Г. С., Чернышова В. Г. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 1094.
4. Федотова О. Я., Штильман М. И., Колесников Г. С. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 4, с. 270.
5. Федотова О. Я., Штильман М. И., Колесников Г. С. Хим. волокна, 1968, № 3, с. 5.
6. Лосев И. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1962.

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

Поступила в редакцию
5.VI.982

SYNTHESIS AND STUDY OF UNSATURATED POLYAMIDES

*Fedotova O. Ya., Prudskov B. M., Orbanne M. A.,
Mirkind L. A., Kornienko A. G., Nechiporenko V. P.*

Summary

Unsaturated polyamides on the basis of 6-dodecene-5-methyl-1,12-dicarboxylic and 6,10-hexadecadiene-5,10-dimethyl-1,16-dicarboxylic acids and hexamethylene diamine have been synthesized and studied. The optimal conditions of polyamides synthesis in the melt were found and some their properties were described. By casting from solution the films were prepared and their physico-mechanical properties as well as their dependence on subsequent thermal treatment were determined.