

УДК 541.64:547.1'128

МОДИФИКАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

© 1995 г. А. П. Краснов*, А. И. Чернявский*, Б. Г. Завин*,
Н. А. Чернявская*, Б. Л. Туманский*, М. М. Горелова**

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

** Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 17.10.94 г.

Проведено исследование химической модификации алифатических ПА-66 и ПА-6/66 олигоорганосиленами (силоксанами) с виниловыми и алcoxигруппами у атома кремния. Найдено, что в отсутствие радикальных инициаторов взаимодействие полиамида с модификатором в расплаве инициируется свободными радикалами у α -углеродного атома амидной связи. Исследованы структура и свойства модифицированных полиамидов.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных и универсальных методов создания новых материалов в химии ВМС является химическая модификация полимеров, позволяющая в широком диапазоне изменять в желаемом направлении их свойства [1]. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование химической модификации алифатических полиамидов – одного из основных классов конструкционных пластмасс, широко используемых, в частности, в качестве антифракционных материалов, но по комплексу своих свойств не в полной мере отвечающих требованиям современной техники. В этом плане весьма перспективным направлением является модификация полиамидов в процессе их переработки различными реакционноспособными соединениями.

Для модификации алифатических полиамидов часто используют кремнийорганические мономеры и олигомеры, содержащие функциональные группы (амино-, эпокси-, карбокси-, изоцинатные и другие), способные реагировать с $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и(или) CONH -группами полиамида [2, 3]. К названному ряду реакционноспособных по отношению к полиамиду групп относится и винильная группа, но в случае винилсодержащих кремнийорганических соединений модификацию полиамидов обычно проводят в присутствии радикальных (перекисных) инициаторов [4, 5]. Однако наличие таких инициаторов или их остатков может интенсифицировать процесс термоокислительной деструкции полимера, особенно в

условиях высоких температур и механовоздействия, реализующихся при переработке полимера. В этой связи целью настоящей работы явилось исследование химической модификации полиамидов в процессе их переработки в расплаве винилсодержащими кремнийорганическими соединениями в отсутствие перекисных инициаторов. Модификаторами служили полифункциональные кремнийорганические олигомеры двух различных классов – олигоорганосилоксан (ООС-I) и олигоорганосилен (ООС-II) с функциональными группами двух типов (виниловые и алcoxильные) у атома кремния, синтезированные и охарактеризованные в работах [6 - 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификацию ПА-6/66 и ПА-66 кремнийорганическими олигомерами проводили при их совместной переработке на лабораторном двухшнековом экструдере MP 2015 фирмы "APV Chemical Machinery". Содержание модификатора в полиамиде после переработки определяли по данным элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭ-спектры снимали на приборе X-SAM-800 фирмы "Cratos" с использованием MgK_{α} -излучения.

Теплофизические свойства образцов оценивали методом ДСК на калориметре 910 фирмы "Du Pont Instruments" с термическим анализатором 1090B и запоминающим устройством 1091. Измерения с точностью $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ проводили при нагревании образцов в интервале $-20 \dots +300^{\circ}\text{C}$ со скоростью подъема температуры 10 град/мин.

Таблица 1. Физико-химические свойства модифицированных полиамидов

Состав исходной смеси, мас. %	Содержание модификатора в ПА после экструдирования, мас. %	T_c , °C	[η], дL/g	[NH ₂] × 10 ² , %
ПА-6/66	—	28	0.84	5.9
ПА-6/66*	—	38	1.20	—
ПА-6/66**	—	44	1.22	4.1
95 ПА-6/66 + 5 ООС-I	1.8*	31	0.80	—
95 ПА-6/66 + 5 ООС-I	1.4**	37	0.93	3.9
95 ПА-6/66 + 5 ООС-II	5.0*	33	0.92	—
95 ПА-6/66 + 5 ООС-II	1.7**	42	0.97	3.9

* После экструдирования.

** После экстракции образца бензолом.

Характеристическую [η] и относительную η_{sp}/η_0 вязкость образцов в *m*-крезоле измеряли при 25°C в вискозиметре Уббелоде. Содержание концевых NH₂-групп полиамида находили методом потенциометрического титрования на лабораторной установке Т-108.

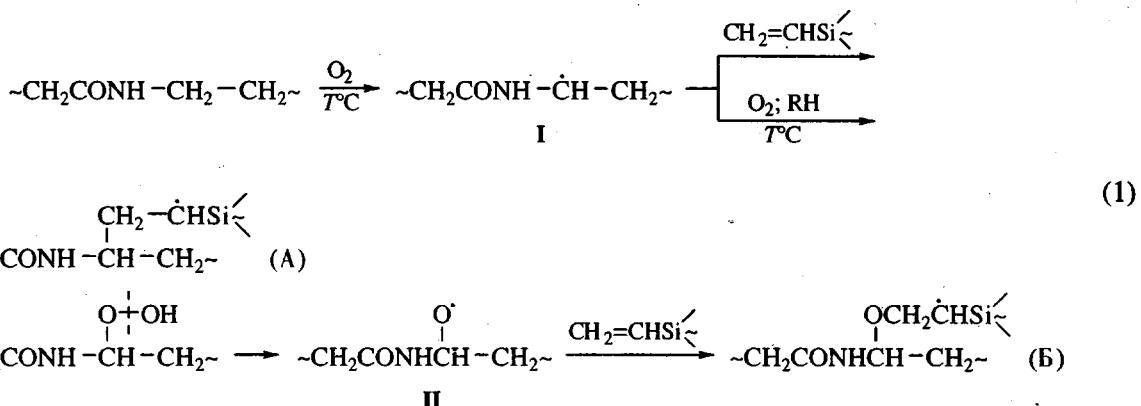
Анализ продуктов термического разложения образцов проводили на масс-спектрометре MS-30 с системой обработки данных DS-50 на базе ЭВМ "NOVA-2110" с прямым вводом пробы при температуре ионного источника 250°C и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Масс-спектры снимали в интервале 25 - 400°C через 25°C.

Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре Varian-E12A в кварцевых ампулах. Облучение проводили фокусированным светом лампы ДРИШ1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После экстрагирования непрореагированного модификатора кипячением модифицированного полиамида в бензоле в аппарате Сокслета по данным элементного анализа (табл. 1) и РФЭС (табл. 2)

было найдено, что в случае как ООС-I, так и ООС-II примерно третья часть первоначально взятого количества модификатора (5 мас. %) остается в массе полиамида, что может быть связано с химическим взаимодействием последнего с модификатором при их совместном экструдировании. Как видно из данных по определению содержания концевых NH₂-групп полиамида (табл. 1), взаимодействие по этим группам не происходит. С другой стороны, известно [9], что термическая полимеризация винилсодержащих кремнийорганических соединений практически не идет. В связи с этим мы предположили, что взаимодействие полиамида с модификатором может инициироваться свободными радикалами у α -углеродного атома амидной связи, образующимися в полиамиде при механовоздействии и термоокислении [10 - 12]. В результате взаимодействие полиамида с винилсодержащим кремнийорганическим олигомером в расплаве в присутствии кислорода воздуха при одновременном воздействии механического и температурного полей можно изобразить следующей схемой:



С целью моделирования радикальных процессов, происходящих при экструдировании полiamидов, с помощью метода ЭПР были исследованы четыре смеси (ПА-6/66 + ООС-II; ПА-6/66 + ПДК; ООС-II + ПДК; ПА-6/66 + ООС-II + ПДК) с использованием в качестве источника инициирующих радикалов перекиси дикумила (ПДК), распадающейся при нагревании до температур, близких к температуре плавления ПА-6/66, на радикалы вида $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$. Эти эксперименты показали, что в отсутствие механовоздействия, кислорода воздуха и ПДК нагревание смеси полiamида с модификатором не приводит к образованию свободных радикалов. При нагревании смеси ПА-6/66 с ПДК до 170°C в резонаторе ЭПР-спектрометра фиксируется широкий, плохо разрешенный спектр радикалов, образующихся, по-ви-

Таблица 2. Количественный анализ РФЭ-спектра ПА-66, модифицированного 5 мас. % ООС-II

Элемент	Содержание элемента, мас. %	
	до экстрагирования	после экстрагирования
C	62.8	69.8
O	21.4	17.8
N	2.9	9.0
Si	12.9	4.4

димому, за счет отрыва атома водорода из цепи полiamида (рис. 1а). При взаимодействии ООС-II с инициирующим радикалом фиксируется хорошо разрешенный спектр (рис. 1б), в котором наблюдается квартет (константа сверхтонкого

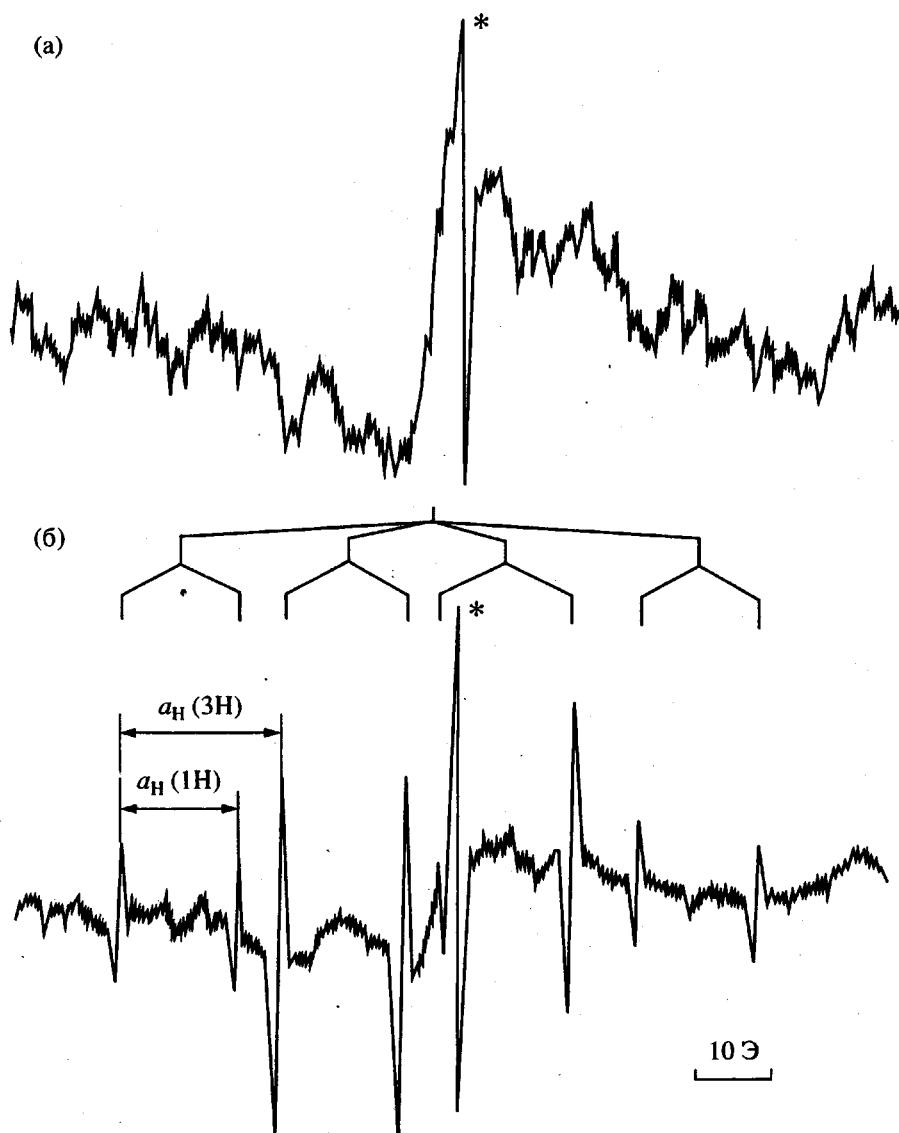


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, полученных после нагревания смеси ПДК с ПА-6/66 (а) и ПДК с ООС-II (б). $T = 170^\circ\text{C}$, звездочкой отмечен сигнал кварца.

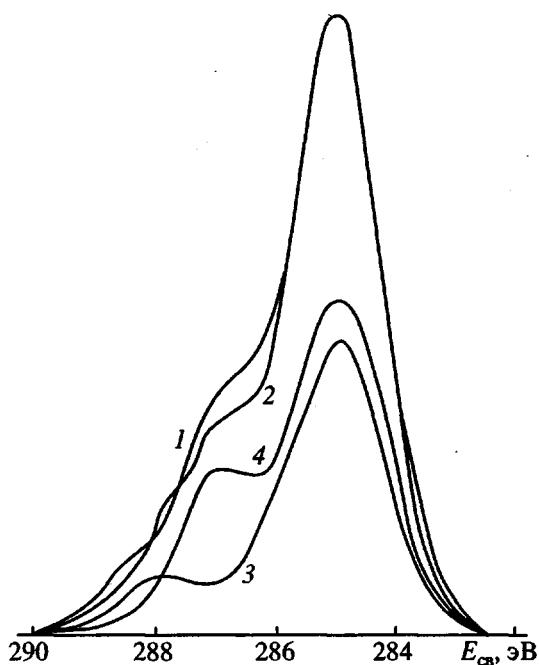
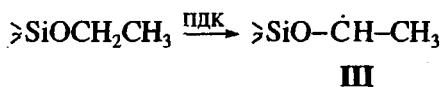
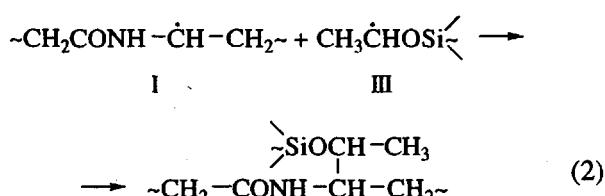


Рис. 2. Радикальные фотоэлектронные спектры экспериментальной (1) и теоретической (2) линий C1s модифицированного ПА-66. 3 и 4 - линии C1s исходного ПА-66 и ООС-II соответственно.

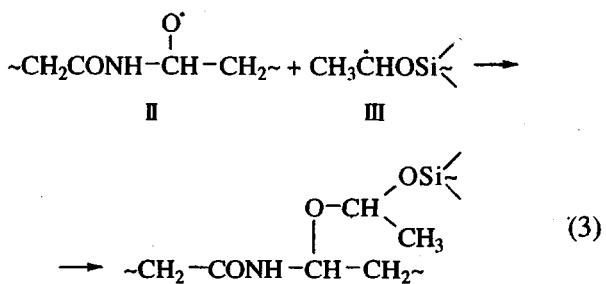
взаимодействия неспаренного электрона с протонами $a_H = 22.5$ эВ) дублетов ($a_H = 16.5$ эВ), что свидетельствует о наличии трех атомов водорода в β -положении к атому углерода, на котором расположен неспаренный электрон, и одного атома водорода в α -положении к этому атому углерода. На основании приведенных данных можно однозначно приписать фиксируемому радикалу следующее строение:



При нагревании смеси, содержащей все три компонента - ПА-6/66, ООС-II и ПДК, фиксируются радикал III, а также широкий сигнал радикалов в цепи полиамида, причем интенсивность этих сигналов в 2 - 3 раза ниже, чем в смесях, не содержащих соответственно полиамида или модификатора. Таким образом, на основании модельных экспериментов можно сделать предположение о протекании наряду с взаимодействием полиамида с модификатором по схеме (1) другого, по-видимому, минорного процесса за счет рекомбинации радикала III с радикальным центром I в цепи полиамида



Вероятно, нельзя исключить еще один минорный процесс - рекомбинацию радикала III с радикалом II



К сожалению, наблюдение методом ЭПР радикалов-аддуктов I и II затруднено, по-видимому, вследствие их большей реакционной способности по сравнению с радикалом III.

Следует отметить, что взаимодействие полиамида с модификатором в соответствии с уравнениями (1) (направление А) и (2) сопровождается образованием связи С-С, которая имеется и в исходных полиамиде и модификаторе, вследствие чего идентификация этой связи затруднена. При взаимодействии полиамида с модификатором по уравнениям (1) (направление Б) и (3) должно происходить образование новой связи С-О-С, которая отсутствует в полиамиде и модификаторе. В связи с этим было проведено исследование ПА-66, ООС-II и ПА-66, модифицированного 5 мас. % ООС-II.

РФЭ-спектр ПА-66 содержит три интенсивные линии фотоэлектронов элементов, входящих в состав полиамида: углерода C1s, азота N1s, кислорода O1s. Положение линий C1s, N1s и O1s хорошо согласуется с литературными данными по величинам энергии выхода электронов в полиамиде [13]. РФЭ-спектр ООС-II содержит три интенсивные линии \sim C1s, O1s и кремния Si2p. Линия C1s состоит из трех компонент: C-H ($E_{cb} = 285.0$ эВ), C-O ($E_{cb} = 286.9$ эВ) и C-C-O ($E_{cb} = 285.3$ эВ). РФЭ-спектр ПА-66, модифицированного ООС-II, содержит линии C1s, O1s, N1s и Si2p, причем два элемента (азот и кремний) имеют практически те же энергии связи, что и в исходных полиамиде и модификаторе соответственно. Это свидетельствует о том, что при модификации полиамида не происходит изменения химического состояния данных элементов.

При сравнительном анализе формы экспериментальной линии C1s модифицированного ПА-66 и теоретической линии C1s, полученной суммированием РФЭ-спектров линии C1s ПА-66 и модификатора (рис. 2), в экспериментальной линии C1s была найдена новая компонента с $E_{cb} = 286.5$ эВ, которая характерна для углерода в группе C-O-C (табл. 3). Наличие в спектре модифицированного полиамида этой компоненты подтверждает предложенную выше схему

Таблица 3. Количественный анализ РФЭ-спектра модифицированного ПА-66, как суммы РФЭ-спектров ПА-66, ООС-II и группы С—O—C

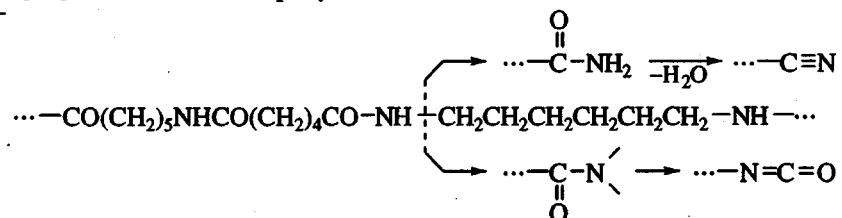
Элемент	E_{ce} , эВ	Содержание элемента, %
C (ПА-66)	285.0 (C—H), 287.9 (N—C=O), 286.2 (C—C=O)	25.6
C (OOC-II)	285.0 (C—H), 286.9 (C—O), 285.3 (C—C—O)	34.4
C (C—O—C)	286.5	2.8
O	532.2	21.4
N	399.8	2.9
Si	102.0	12.9

взаимодействия модификатора с полиамидом через стадию образования гидроперекиси у α -углеродного атома амидной связи по уравнению (1).

Влияние кремнийорганического модификатора на молекулярную структуру полиамида было изучено методом ДСК. Введение модификатора приводит к понижению температуры стеклования T_c полиамида с 44 до 37 - 42°C (табл. 1), но практически не влияет на величину температуры плавления. Смещение T_c полиамида при его модификации в сторону более низких температур происходит вследствие того, что модификатор распределяется в основном в аморфных областях полимера. Это может сказываться на его термоокислительной стабильности, поскольку наиболее чувствительными к термоокислению в алифатических полиамидах являются именно аморфные области [14]. Как показали результа-

ты ТГА и ДТА, модифицированные выбранными олигомерами полиамиды характеризуются более высокими (на 15 - 20°C) по сравнению с исходным полиамидом температурами начала потери массы и потери 50% массы.

Методом масс-спектрометрии было проведено изучение влияния модификации полиамидов на их термостабильность (на примере ПА-6/66, модифицированного 5 мас. % ООС-I). При изучении термодеструкции ПА-6/66 (рис. 3а) наблюдали параллельно протекающие процессы, связанные с расщеплением амидной связи по механизму деполимеризации с выделением мономера - капролактама ($m/e = 113$) и ее гидролизом ($m/e = 114$), а также с гомолитическим распадом энергетически наиболее слабой связи $-\text{NH}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-$ [15]



Последний процесс, сопровождающийся выделением азотсодержащих ионов, соответствующих структурам с нитрильными ($m/e = 97, 69, 67, 55, 41$) и изоцианатными ($m/e = 111, 85, 43, 42$) группами, является преобладающим. Анализ масс-спектра модифицированного полиамида (рис. 3б) показал, что температура максимального выхода продуктов деструкции модифицированного полимера в области 50 - 300°C сдвинута по отношению к исходному полиамиду на 50 - 75°C в сторону более высоких температур. Результаты анализа свидетельствуют о резком уменьшении интенсивности гидролиза амидной связи (ион $m/e = 114$), вероятно, за счет связывания алcoxигруппами модификатора остатков воды в полиамиде и уменьшении интенсивности распада связи $-\text{NH}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-$ ($m/e = 85, 55$), обусловленного, по-видимому, экранирующим влиянием объемного кремнийорганического заместителя у α -углерод-

ного атома амидной связи. Кроме того, в масс-спектре модифицированного полиамида до 350°C практически отсутствует ион с $m/e = 113$, что указывает на резкое уменьшение скорости деполимеризации полиамида. Таким образом, в модифицированном полиамиде наблюдается понижение интенсивности процессов, происходящих при термодеструкции полиамида, что способствует заметному повышению его термостабильности.

Модификация алифатических полиамидов выбранными кремнийорганическими олигомерами приводит также к изменению свойств поверхности полиамида. Так, при исследовании поверхности образца модифицированного ПА-66 методом РФЭС было обнаружено существенное обогащение поверхностных слоев полиамида кремнийорганической компонентой: при общем содержании модификатора 5 мас. % его концентрация в поверхностном слое (~50 Å) составляет

Таблица 4. Количественный анализ РФЭ-спектров* ПА-66, модифицированного 5 мас. % ООС-II

Элемент	Содержание элементов (%) при съемке под углом θ , град	
	0	60
C	62.8	60.8
O	21.4	22.2
N	2.9	2.0
Si	12.9	15.0

* Получены методом угловой съемки.

по данным количественного анализа спектра РФЭ 70 мас. % (табл. 4), т.е. коэффициент обогащения равен 14. Существенно также, что и в случае модифицированного полиамида, отмытого от непрореагировавшего модификатора и содержащего тем самым только химически связанный с макромолекулами полимера модификатор, его поверхностные слои также обогащены кремнийорганической компонентой, но в меньшей степени – содержание модификатора в поверхностном слое полимера составляет 25 мас. %, т.е. коэффициент обогащения равен 5 (табл. 2). С уменьшением глубины анализируемого слоя (при использовании метода угловой съемки РФЭ-спектров) с 50 Å ($\theta = 0^\circ$) до 25 Å ($\theta = 60^\circ$) увеличивается концентрация модификатора (табл. 4), т.е. наблюда-

ется градиент концентрации модификатора в поверхностном слое полиамида.

Обогащение поверхностных слоев полиамида кремнийорганическим олигомером приводит к уменьшению величины свободной поверхностной энергии полиамида γ_s и ее полярной составляющей γ_s^h , определенных методом контактных углов (метод смачивания), причем с увеличением количества введенного в полиамид модификатора величины γ_s и γ_s^h уменьшаются (рис. 4).

Изменение структуры и свойств полиамида, происходящие при модификации последнего кремнийорганическими олигомерами, существенно влияет на его поведение при трибовоздействии. Модификация позволяет повысить в 1.5 - 2 раза износостойкость ПА-66 и понизить его коэффициент трения с 0.50 до 0.35 - 0.37. Подробно влияние модификации полиамида на направление и характер трибохимических процессов в полиамиде и их связь с износостойкостью полимера рассмотрено в работе [16].

Весь комплекс свойств алифатических полимеров в значительной мере зависит от содержания влаги в исходных гранулах полимера, перерабатываемых литьевыми методами. Различия в свойствах полимера незначительны лишь при содержании влаги в гранулах до 0.2%; при превышении этого количества (оптимального для алифатических полиамидов) наблюдается рост текучести полимера при его переработке и ухудшение

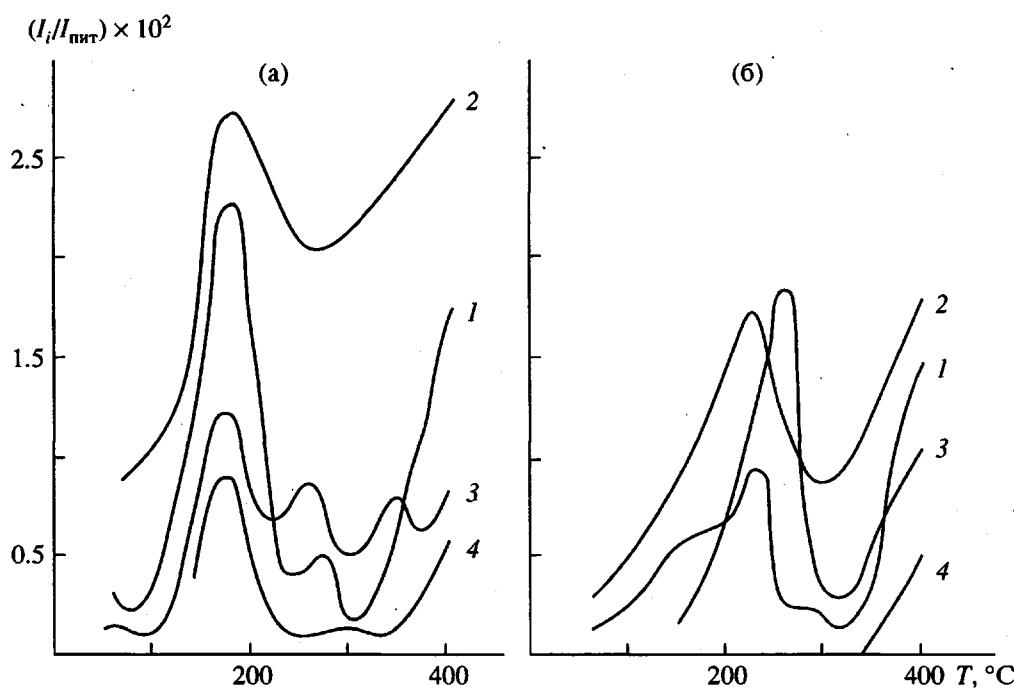


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности выделения продуктов термодеструкции исходного (а) и модифицированного (б) образцов ПА-6/66 от температуры. $m/e = 30$ (1), 55 (2), 85 (3) и 113, 114 (4).

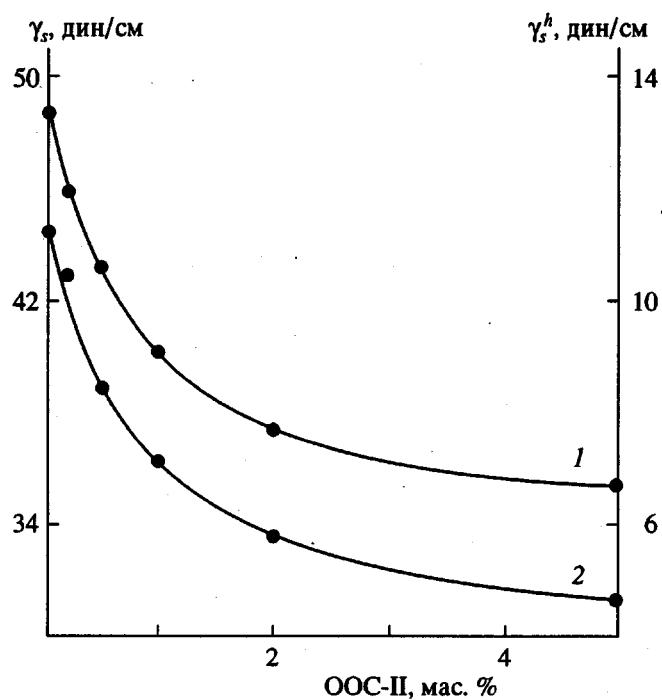


Рис. 4. Зависимость свободной поверхностной энергии γ_s (1) и ее полярной составляющей γ_s^h (2) модифицированного ПА-66 от содержания модификатора.

его физико-механических и антифрикционных характеристик [17, 18]. Одной из причин нашего выбора олигомеров ООС-I и ООС-II в качестве модификаторов алифатических полiamидов была способность олигомеров такого типа сорбировать воду. При этом [19, 20] имеет место как физическая сорбция влаги, так и хемосорбция за счет гидролиза аллоксигрупп олигомера.

Способность кремнийорганического олигомера ООС-II взаимодействовать с водой, содержащейся в полiamиде, в процессе его переработки позволяет существенно уменьшить интенсив-

Таблица 5. Влияние модификации на вязкостные характеристики ПА-66 (влажность гранул 3.0%) после экструдирования

Содержание ООС-II, мас. %	$\eta_{отн}$
0	2.80*
0	2.28
0.5	2.58
1.0	2.73
2.0	2.71

* До экструдирования.

ность гидролитических процессов, приводящих к заметному изменению $\eta_{отн}$ ПА-66 (табл. 5). Вследствие этого физико-механические, реологические и антифрикционные свойства модифицированных полiamидов с повышенным (до 3%) содержанием влаги в исходном полимере превосходят аналогичные характеристики полiamидов, не содержащих модификатора не только с повышенной, но и с оптимальной (0.2%) влажностью гранул полимера [21].

Авторы выражают благодарность В.В. Анохину и А.А. Крючкову за проведение исследования модифицированных полiamидов методами масс-спектроскопии и ДСК соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2286.
2. Schmid E. Pat. 2595367 France // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. № 16. 135276t.
3. Ems-Inventa A.-G. Pat. 385998 Austria // Chem. Abstrs. 1988. V. 109. № 20. 171584s.
4. Хасимото Й., Симанука Х., Като М. Заявка 58 - 378 Япония // РЖХим. 1984. 22T1016П.
5. Theberge J.E. // Mach. Des. 1984. V. 56. № 20. Р. 108.
6. Лаврухин Б.Д., Чернявская Н.А., Стрелкова Т.В., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 272.
7. Лаврухин Б.Д., Стрелкова Т.В., Чернявская Н.А., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 272.
8. Андрианов К.А., Жданов А.А., Чернявская Н.А. Пат. Российской Федерации 731759.
9. Чернявская Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, 1985.
10. Казале А., Портнер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983. С. 266.
11. Allen N.S. // Polym. Degrad. and Stab. 1984. V. 8. № 1. P. 55.
12. Lemaire J., Arnand R., Gardette J.L. // Pure and Appl. Chem. 1984. V. 55. № 10. P. 1603.
13. Clark D.T., Thomas H.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 4. P. 791.
14. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Наука, 1977. С. 10.
15. Таратута И.К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1990.
16. Краснов А.П., Чернявский А.И., Чернявская Н.А. // Трение и износ. 1995 (в печати).
17. Федотова М.Д., Иванкина И.В., Пиляева Н.Ф., Иванова Г.П., Кузнецова И.Г. // Пласт. массы. 1989. № 3. С. 30.
18. Madebach A., Wilde G., Madebach K.-H. // Plaste und Kautsch. 1989. B. 36. № 1. S. 30.

19. Жанов А.А., Слонимский Г.Л., Левин В.Ю., Мартirosов В.А., Гриценко О.Т., Михлин В.Э., Чернявская Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1501.
20. Чернявский А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1992.
21. Краснов А.П., Чернявский А.И., Завин Б.Г., Чернявская Н.А. А.с. 1788732 СССР // Б.И. 1993. № 2. С. 199.

Modification of Aliphatic Polyamides by Polyfunctional Organosilicon Oligomers

**A. P. Krasnov*, A. I. Chernyavskii*, B. G. Zavin*, N. A. Chernyavskaya*,
B. L. Tumanskii*, and M. M. Gorelova****

* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

** Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract – The chemical modification of aliphatic polyamides PA-66 and PA-6/66 by oligoorganosilanes (siloxanes) bearing vinyl and alkoxy groups at silicon was studied. It is shown that in the absence of radical initiators, the reaction of polyamide with a modifier in melt is initiated by free radicals centered on α -carbon of amide bond. The structure and properties of the modified polyamides were investigated.