

УДК 678.074

М. В. Журавлева, аспирант (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**Э. Т. Крутько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА-6 N,N'-БИС-МАЛЕАМИДОКИСЛОТОЙ**

Статья посвящена получению и исследованию композиций на основе промышленно производимого полиамида-6, модифицированного N,N'-бис-малеамидокислотой метафенилендиамина. Наличие в макромолекулах полиамидов реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминок групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров. В результате использование в качестве модифицирующей добавки в системе алифатического полиамида-6 бис-амидокислоты обеспечивает улучшение прочностных свойств и термических характеристик полимерного материала.

Article is devoted to receiving and research of compositions on the basis of industrially made polyamide-6 of modified N,N'-bis-maleamidoacid metaphenylenediamine. Existence in macromolecules of polyamides reactive carboxyl, amide and amino groups of the groups, capable to interact with multifunctional monomeric and oligomer modifiers, gives the chance of receiving the materials possessing properties of sewed polymers. As a result use as a modifying additive in system of aliphatic polyamide-6 an bis-amidoacid provides improvement of strength properties and thermal characteristics of a polymeric material.

Введение. В связи с постоянно возрастающими требованиями машиностроительных отраслей новой техники к полимерным материалам, в том числе создаваемым на основе алифатических полиамидов, до настоящего времени остаются актуальными задачи улучшения эксплуатационных свойств этих полимеров, включая повышение термо- и теплостойкости, устойчивости к воздействию термоокислительных и агрессивных сред, адгезионных характеристик к различным субстратам. Физические свойства алифатических полиамидов в основном обуславливаются сильным межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей, которые образуются между амидными группами соседних макромолекул. При получении полиамидов необходимо вводить регуляторы (стабилизаторы) молекулярной массы, в качестве которых используют уксусную, адипиновую кислоты (как наиболее дешевые и доступные), а также амины, соли моноаминов и монокарбоновых кислот или N-алкиламины монокарбоновых кислот [1]. Полиамиды, как и другие полимеры, полидисперсны. Наряду с макромолекулами большой длины в составе полимера содержатся и низкомолекулярные амиды с небольшим числом элементарных звеньев в молекулах (олигомеры). Они содержат концевые амино- и карбоксильные группы. Кроме того, олигомеры амидов могут существовать и в циклической форме. Механизм их образования до сих пор не ясен. Однако экспериментально доказано, что в отсутствие воды циклические олигомеры не

способны к полимеризации, но легко превращаются в полиамид в присутствии воды. В этой связи использование добавок, которые в процессе переработки полиамида могут выделять малые количества влаги, может быть весьма полезным для улучшения эксплуатационных свойств материалов, изделий и покрытий на основе полиамидов. Одним из эффективных путей целенаправленного регулирования свойств промышленно выпускаемых полиамидов является их химическая модификация полифункциональными реакционноспособными соединениями [2–5]. Наличие в макромолекулах полиамидов реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминок групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров. Так, установлено, что имидосодержащие соединения, в частности N,N'-бис-малеинимиды, являются эффективными модификаторами многих полимеров, в том числе и полиамидов [6]. Сведения же об использовании в качестве модификаторов промежуточных соединений их синтеза N,N'-бис-малеинамидокислот в научной литературе не обнаружены.

Основная часть. Целью данной работы является получение и исследование композиций на основе полиамида-6 (ПА-6), промышленно производимого на ОАО «Гродноазот» (г. Гродно, Республика Беларусь) (ОСТ 6-06-09-93), модифицированных промежуточным продуктом синтеза N,N'-метафенилен-бис-малеинимида (ФБМИ) –

N,N'-бис-малеамидокислотой метафенилендиамина (ФБМАК). Модифицирующий реагент вводился в ПА-6 в дозировках 5–10 мас. %. Выбор ФБМАК, как и ранее ФБМИ [6], обусловлен их высокой реакционной способностью, связанной с содержанием в молекулах реагентов двойных связей, способных раскрываться при термо- или фотообработке с образованием пространственной шитой структуры полимера [6]. Физико-механические свойства ПА-6 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики ПА-6

Наименование показателя	Норма по высшей категории качества
Цвет	От белого до светложелтого цвета
Количество точечных включений на 100 г продукта, шт.	Не более 8
Размер крошки, мкм	1,5–4,0
Массовая доля влаги, %	0,03–2,00
Относительная вязкость, дл/г	2,20–3,50
Массовая доля экстрагируемых веществ, %	1,0–3,0
Температура плавления, °С	214–220

Получение ФБМАК осуществляли взаимодействием эквимольных количеств метафенилендиамина с малеиновым ангидридом при 20–25°C путем постепенного прибавления к раствору диамина в минимальном количестве растворителя – диметилформамида стехиометрического количества малеинового ангидрида. Для получения соответствующего бис-малеинида проводили вторую стадию (имидазацию) бис-амидокислоты нагреванием ее в имидазирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и ацетата натрия в соотношении 2,5 : 0,5 моль на моль бис-амидокислоты при 70–90°C. По окончании имидазации (примерно через 2,5 ч нагревания) ФБМИ выделяли и перекристаллизовывали из смеси этилового и *n*-пропилового спиртов, взятых в соотношении 1 : 1. Необходимо отметить, что выход промежуточного продукта – ФБМАК – на первой стадии синтеза составляет 85–90%, а конечного продукта после имидазации (ФБМИ) – лишь 50–60%. Температура плавления синтезированного N,N'-метафенилен-бис-малеинида составляла 203°C, что соответствовало литературным данным [7]. ФБМАК при нагревании в процессе определения температуры плавления переходит в ФБМИ и температура плавления этого соединения четко не фиксируется.

Получение ФБМАК и ФБМИ осуществляется по схеме 1.

Важно отметить, что перспектива использования в качестве модифицирующего компонента полиамида-6 ФБМАК вместо ФБМИ позволит исключить из процесса синтеза ФБМИ стадию высокотратной химической циклодегидратации (имидазации) ФБМАК; кроме того, исключаются потери продукта в процессе его превращения в бис-имид на конечной стадии синтеза, а в процессе имидазации выделяется вода, способствующая разрушению циклических структур в системе полиамида.

Для изучения структуры полиамида-6, процессов, происходящих в системе полимера, а также оценки полноты расходования реакционноспособных групп ФБМАК при взаимодействии с amino- и amidными функциональными группами ПА-6 в ходе формирования трехмерной структуры при нагревании образцов проводили ИК спектроскопическое исследование с использованием ИК Фурье спектрометра Nicolet 7101 (США) в диапазоне 4000–300 см⁻¹ (разрешение 1 см⁻¹) [8]. Кроме того, возможность формирования межмолекулярных шнуров подтверждали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9–10]. Спектры ЭПР снимали с использованием модифицированного спектрометра РЭ-1306 с компьютерным обеспечением. Процесс нагревания полиамидных композиций, модифицированных ФБМАК, осуществляли в резонаторе спектрометра в интервале температур 20–250°C. Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. В качестве внешнего стандарта использовали MnO, содержащий ионы Mn [9], в качестве метки – нитроксильные радикалы. Например, свидетельством более эффективного структурирования в системе полиамидных композиций, содержащих в качестве модифицирующих добавок ФБМАК, по сравнению с ФБМИ является то, что время корреляции стабильного нитроксильного радикала, вводимого в модифицированный ФБМАК ПА-6, возрастало с 23 · 10⁻¹⁰ с (исходный немодифицированный П6) до 50 · 10⁻¹⁰ с у полиамида-6, модифицированного 5 мас. % ФБМАК. Для ПА-6, модифицированного таким же количеством МФБИ, время корреляции нитроксильного радикала составляло значительно меньший период – 40 · 10⁻¹⁰ с.

Сравнительный анализ ИК спектров поглощения полученных в безвоздушной среде композиций ПА-6 и ФБМАК различного состава (5–10 мас. % модифицирующей добавки ФБМАК) в расплаве полимера с последующим прогревом образцов при 150–210°C показал, что для модифицированных полимерных систем наблюдается снижение оптической плотности полос поглощения в области 1647 см⁻¹, характерных для амидных групп.

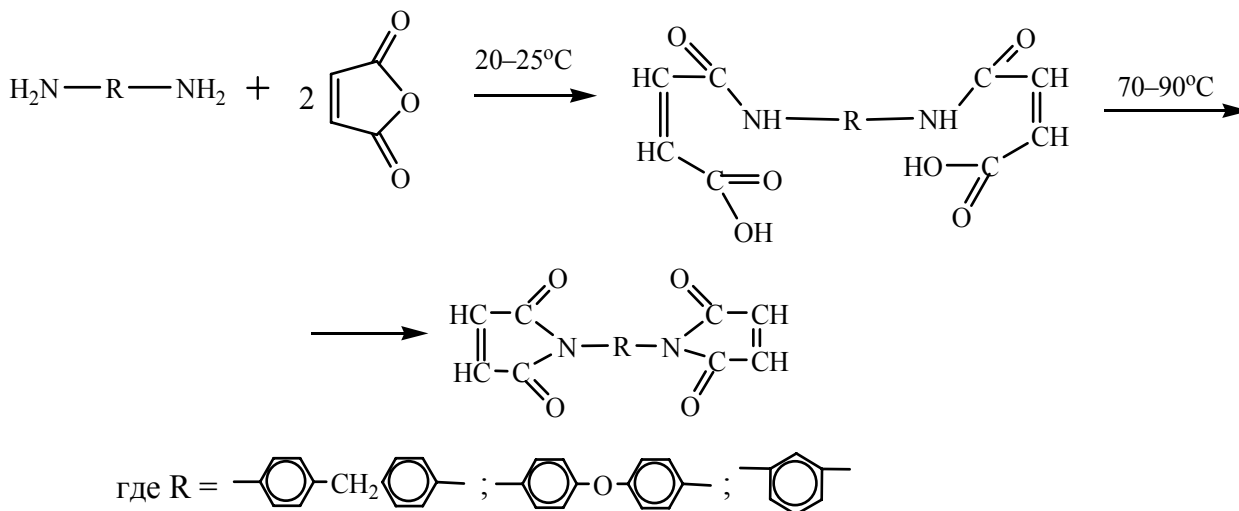


Схема 1

Вероятно, в процессе химической модификации ПА-6 бис-амидокислотой, также как и при модификации его соответствующим бис-имидом, протекают реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы ПА-6 как за счет взаимодействия карбоксильных групп бис-амидокислоты модификатора с концевыми аминогруппами полиамида (схема 2), так и за счет образования межцепных сшивок (схема 3) за счет раскрытия двойных связей образующегося в процессе термообработки при 150–200°C образцов полиамидных композиций. При этом не исключается и гомополимеризация ФБМИ, что обусловлено способностью двойных связей в ФБМИ активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

Эти процессы в совокупности приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая улучшения механических, термических и адгезионных свойств полимера [6].

При практическом использовании ФБМИ существенное значение могут иметь их термохимические характеристики. В этой связи представлялось необходимым и целесообразным изучить термохимические характеристики ряда БМИ различного строения методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На кривых ДСК (рисунок) всех изученных БМИ, снятых в температурном интервале 20–400°C при скорости подъема температуры 10°C/мин, четко воспроизводятся два пика: эндотермический соответствует процессу плавления БМИ, а экзотермический – процессу раскрытия двойных связей.

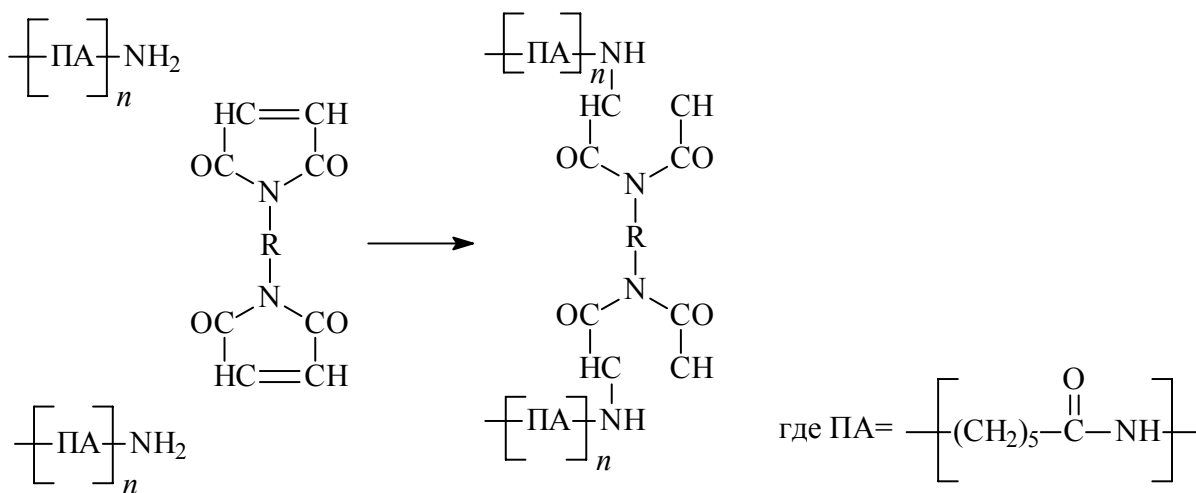


Схема 2

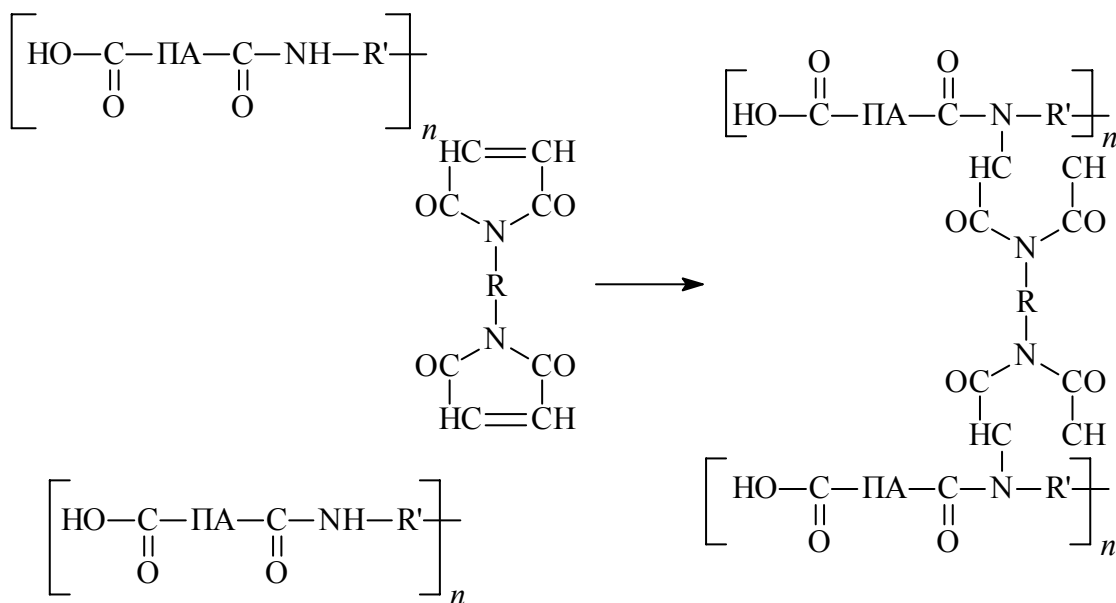
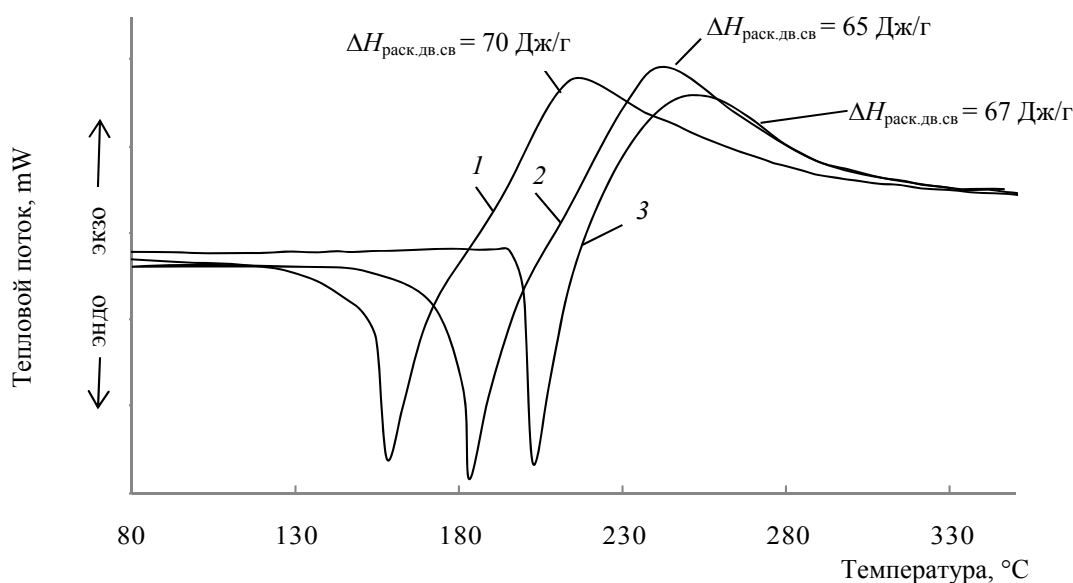


Схема 3

При этом положение пиков на температурной шкале соответствующих процессов зависит от химического строения соединений. Судя по величинам энтальпий раскрытия двойных связей, исследованные соединения по своим термохимическим характеристикам и, вероятно, по реакционной способности в реакциях, протекающих с раскрытием двойных связей, различаются незначительно. В связи с этим оправдано использование в качестве модифицирующего компонента алифатических полиамидов ФБМАК, ФБМИ на основании того, что этот компонент (МФБИ), а соответственно и МФБАК как его промежуточный

продукт, выпускаются в промышленных условиях и широко используются для производства большого ассортимента термостойких композиционных материалов, а также для повышения адгезии корда к резиновой массе при изготовлении различного вида шин для автомобильной промышленности.

Эффективность модифицирующего действия ФБМАК в процессах термоокислительной деструкции композиций ПА-6 оценивалась на образцах трех типов: модельных модифицированных ФБМАК порошкообразных композициях, пленках, литевых образцах.



Кривые ДСК БМИ:

1 – N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид; 2 – N,N'-дифенилоксид-бис-малеинимид;
3 – N,N'-м-фенилен-бис-малеинимид (ФБМИ)

Модельные модифицированные порошкообразные композиции ПА-6 готовились с целью проведения экспресс-анализа возможного стабилизирующего действия ФБМАК на полимерную матрицу. Их получали следующим образом: гранулы нестабилизированного ПА-6 помещали в смеситель, куда подавался азот для обеспечения бескислородной среды. Температуру повышали до 240°C и включали мешалку. При непрерывном перемешивании в расплав полимера вводили расчетное количество ФБМАК. Смесь перемешивали в течение 5 мин. Затем сливали в форму и охлаждали. После отверждения образец извлекали из формы и дробили при криогенной температуре (после выдержки в течение 10 мин в среде жидкого азота при -180°C) в тонкодисперсный порошок. Исследование термостойкости осуществляли с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализа, проводимого на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей типа ОД-103 с регистрацией на фотобарабан. Среда испытания – воздух. Навеска образца – 200 мг, скорость нагревания в диапазоне 20–500°C – 5 град/мин. Энергия активации термоокислительной деструкции полимера E_d рассчитывалась по методу Бройдо [11–13] по данным динамической термогравиметрии, полученным на термоаналитической установке – модуле ТА-400 – фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в интервале температур 330–400°C. Калибровку прибора проводили по индиевому стандарту.

Лабораторные образцы полиамидных пленок толщиной 15–20 мкм отливали из растворов ПА-6 в муравьиной кислоте. Для получения растворов навеску полимера (2 г) с относительной вязкостью 2,8 (определяли в растворе концентрированной серной кислоты) растворяли при комнатной температуре в 28 мл муравьиной кислоты, после чего в раствор вводили расчетное количество ФБМАК и тщательно перемешивали. Затем на обезжиренные и высушенные стеклянные пластинки методом полива через фильеру с регулируемым

зазором наносился слой пленкообразующей композиции. Стеклянные пластинки помещали строго горизонтально в вакуумный сушильный термощкаф, где при остаточном давлении 2 мм рт. ст. и температуре не выше 30°C в течение 4–5 ч удалялся растворитель. Сформированную на стеклянной подложке полиамидную пленку снимали и подвергали исследованиям.

Образцы получали также методом литья под давлением следующим образом: модификатор ФБМАК в количестве 5–10 мас. % от массы ПА-6 наносили на гранулы полимера без термостабилизатора с относительной вязкостью 2,8 методом опудривания. Опудренные гранулы засыпали через бункер в литьевую машину, где они расплавлялись. Из расплавленной массы отливали двухсторонние лопатки с рабочей частью 50×10×3 мм. Экспериментальные образцы через сутки после их изготовления помещали в термокамеру со свободной циркуляцией воздуха, где выдерживали при температуре 150°C в течение заданного времени (30–210 ч). Определения разрывной прочности образцов осуществляли методом растяжения по ГОСТ 112–80 на разрывной машине Т 2020 ДС 10 SH (Alpha Technologies UK, США) при комнатной температуре и скорости перемещения захватов 100 мм/мин. Судя по результатам измерений разрывной прочности образцов, приведенным в табл. 2, формируемая на стадии термической обработки полиамидных композиций сетчатая структура алифатического полиамида-6 за счет реакционноспособных групп ФБМАК (содержание в композиции 5–10 мас. %) и функциональных групп ПА-6 предопределяет более высокие показатели термостойкости (температура термоокислительной деструкции T_d возрастает на 10–15°C) и деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве возрастает почти на 10 МПа у исходных модифицированных образцов, составляя 64,0–68,0 МПа) по сравнению с немодифицированным ПА-6 (59,0 МПа) и сравнима с ПА-6, модифицированным бисмалеинимидом (ФБМИ).

Таблица 2

Прочность при разрыве ПА-6 и модифицированных МФБИ и МФБАК образцов ПА-6 после термоокисления на воздухе при температуре 150°C в течение 30–210 ч

Материал	Прочность при разрыве, МПа								$T_d, ^\circ\text{C}$	$E_d,$ кДж/моль
	исходная	после термоокисления на воздухе в течение, ч								
		30	60	90	120	150	180	210		
ПА-6	59,0	50,0	49,0	41,0	35,5	30,5	23,0	18,6	275	120
ПА-6 + 5 мас. % ФБМАК	64,0	66,5	64,0	61,4	61,0	61,5	61,0	60,0	285	135
ПА-6 + 10 мас. % ФБМАК	68,0	69,0	69,5	62,4	62,0	63,4	63,0	61,0	290	148
ПА-6 + 5 мас. % ФБМИ [6]	63,4	64,6	63,0	62,6	62,0	62,0	61,4	60,7	287	141

Важно отметить, что ФБМАК, также как и ФБМИ, оказывает термостабилизирующее действие на полиамид-6 при различных температурно-временных экспозициях образцов полимерных композиций. Расчет энергии активации термоокислительной деструкции полученных образцов (E_d) также свидетельствует о формировании в структуре матрицы полиамида-6 поперечных сшивок за счет модифицирующих добавок МФБАМ и МФБИ, возрастая в зависимости от содержания модификатора ФБМАК от 135 до 148 кДж/моль.

Как видно из табл. 2, модифицированный бис-малеамидокислотой полиамид-6 обладает не только улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с исходным ПА-6, но и более высокой устойчивостью к воздействию температурно-временных полей.

Заключение. Таким образом, использование в качестве модифицирующей добавки в системе алифатического полиамида-6 бис-амидокислоты (ФБМАК) обеспечивает улучшение прочностных свойств и термических характеристик полимерного материала на основе ПА-6 практически в тех же пределах, что и ранее использующийся для этих же целей ФБМИ [6].

Литература

1. Кудрявцев, Г. И. Полиамидные волокна / Г. И. Кудрявцев, М. П. Носков, А. В. Волохина. – М.: Химия, 1976. – 259 с.
2. Новые термостабилизаторы полиамида-6 / Г. Хапугалле [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1999. – № 1 – С. 114–119.
3. Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекалактамом в присутствии ароматических полиимидов / Я. С. Выгодский [и др.] / Высокомолек. соед. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 885–891.
4. Анионная полимеризация ϵ -каролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве макромолекулярных активаторов /

Я. С. Выгодский [и др.] / Высокомолек. соед. Сер. А. – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 188–195.

5. Анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ароматических диимидов / Я. С. Выгодский [и др.] / Высокомолек. соед. Сер. А. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1077.

6. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды / В. В. Биран [и др.]. // Доклады АН БССР. – 1983. – Т. 27, № 8. – С. 717–719

7. Синтез N,N'-бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот / А. И. Воложин [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1974. – № 1. – С. 98–100.

8. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

9. Исследование методом ЭПР свободных радикалов в полиимидах / А. Г. Болдырев [и др.] // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 163, № 5. – С. 1143–1146.

10. Ингрэм, Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии / Д. Ингрэм; под общ. ред. Я. И. Ажипы, Л. П. Каюшина. – М.: Мир, 1972. – 296 с.

11. Broido, A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido, A. Semple // I. Polym. Sci. Part A. 2. – 1969. – Vol. 7, No. 10. – P. 1761–1773.

12. Прокопчук, Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии / Н. Р. Прокопчук // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1984. – № 4. – С. 119–121.

13. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 13330–2002. – Введ. 28.06.02. – Минск: Технический комитет по техническому нормированию и стандартизации в строительстве; Министерство архитектуры и строительства, 2002. – 8 с.

Поступила 27.02.2013