

Полиамиды

Полиамиды — это
высокомолекулярные
соединения, содержащие
между углеводородными
остатками повторяющиеся
амидные группы **CONH**

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО МЕТОДУ ПОЛУЧЕНИЯ

- полиамиды, получаемые
конденсацией диаминов с
дикарбоновыми кислотами**
- полиамиды, получаемые
конденсацией аминокислот**

Классификация

- могут быть получены как реакцией полимеризации,
- так и реакцией поликонденсации

Реакции поликонденсации, приводящие к получению полиамидов

- взаимодействие диаминов с дикарбоновыми кислотами,
- диэфиров дикарбоновых кислот с диаминами
- дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами
- динитрилов кислот с альдегидами
- дикарбоновых кислот с диизоцианатами

- **Важнейший представитель полиамидов первого типа — найлон, получаемый конденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина**
- **Важнейший представитель полиамидов второго типа — капрон, получаемый конденсацией лактама 8-аминокапроновой кислоты (капролактама).**

Свойства полиамидов

- Полиамиды - твёрдые роговидные полимеры с высокой температурой плавления (например, 218°C у капрона, 264°C у найлона).
- хорошие механические свойства, стойки к истиранию и отличаются высокой разрывной прочностью ($700\text{—}750\text{ кгс/см}^2$).
- *Полиамиды регулярного строения очень стойки к действию обычных растворителей. Только сильно полярные соединения, такие, как фенол, крезолы, муравьиная кислота, растворяют полиамиды такого типа. Смешанные полиамиды растворяются при нагревании в низших алифатических спиртах (метиловом, этиловом) в смеси с небольшими количествами воды (от 10 до 20%).*

**Промышленные полиамиды
нерастворимы в
органических
растворителях, растворимы
в органических кислотах
(серной, уксусной),
устойчивы к действию
минеральных масел, жиров,
грибков, плесени, бактерий,
ВОДЫ**

При нагревании на воздухе в полиамидах протекает термоокислительная деструкция. Влага и УФ, действующие одновременно, резко снижают молекулярную массу, что связано с деструкцией амидной связи.

**Свойства полиамидов
зависят от
молекулярной массы и
строения исходных
веществ**

Водопоглощение полиамидов

Название полиамида	Наименование мономеров	Число метиленовых групп между амидными	Водопоглощение, %
Нейлон, анид	Гексаметилендиамин, адипиновая кислота	6-4	8,5
Капрон, перлон	Капролактам	5-5	10,0

**Марки полиамидов
обозначают цифрами.
Первая цифра – число
атомов углерода в
исходном диамине,
вторая – в кислоте**

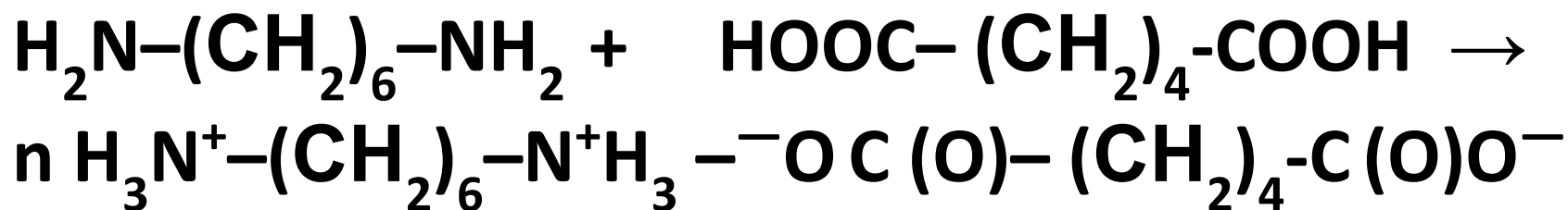
**Поликондесация диаминов и
дикарбоновых кислот
протекает как равновесный
процесс**



Выход и молекулярная масса полиамида зависят

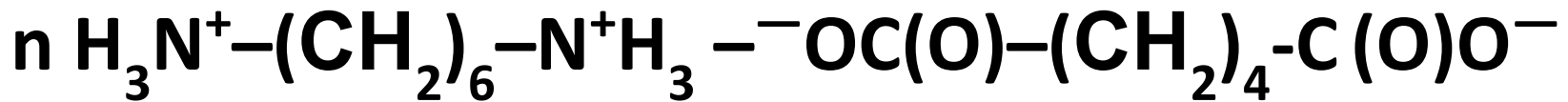
- от полноты и скорости удаления воды,**
- эквимольности соотношения компонентов**
- отсутствия монофункциональных соединений**
- избыток одного из компонентов может вызывать гидролитические реакции, ацидолиз, аминолиз и привести к резкому снижению молекулярной массы**

**В гексаметиленадипинате (соль
АГ) гексаметилендиамин и
адипиновая кислота сочетаются
строго в эквимольном
соотношении**



При нагревании соли АГ в
расплаве происходит её
поликонденсация с

образованием полиамида



→



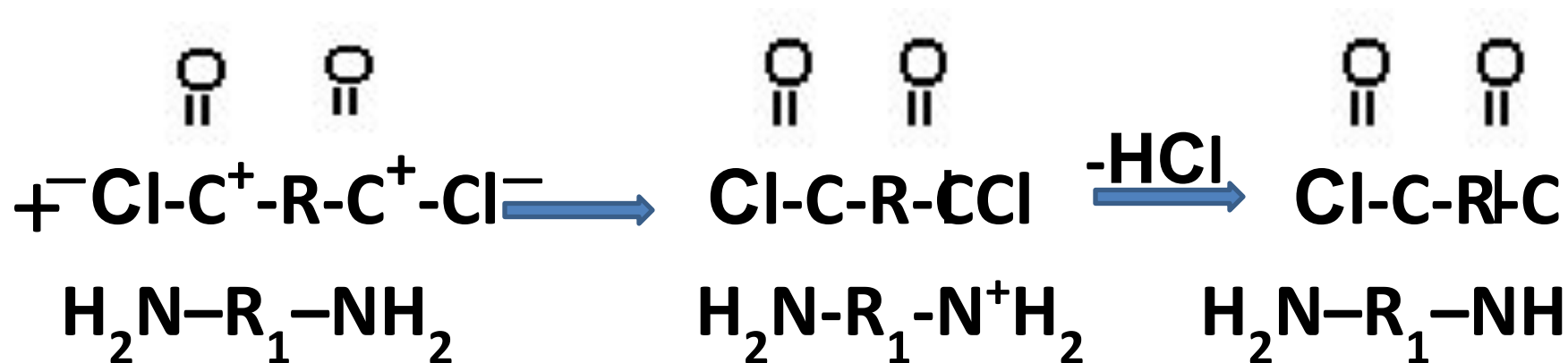
найлон 66

СЫРЬЁ

- Гексаметилендиамин $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2$ Т кип=90-92С. (при 1,86 кПа), Тпл= 39С
- Адипиновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ белый кристаллический порошок, растворим в горячей воде, спирте. Тпл=151С
- Себациновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ белый криствллический порошок Тпл=134

Ароматические диаминны из-за слабой основности не дают солей с дикарбоновыми кислотами. Поэтому проведение реакции в расплаве не позволяет получить высокомолекулярный продукт, так как не соблюдается эквимольность соотношения компонентов.

Получение полиамидов на границе раздела фаз



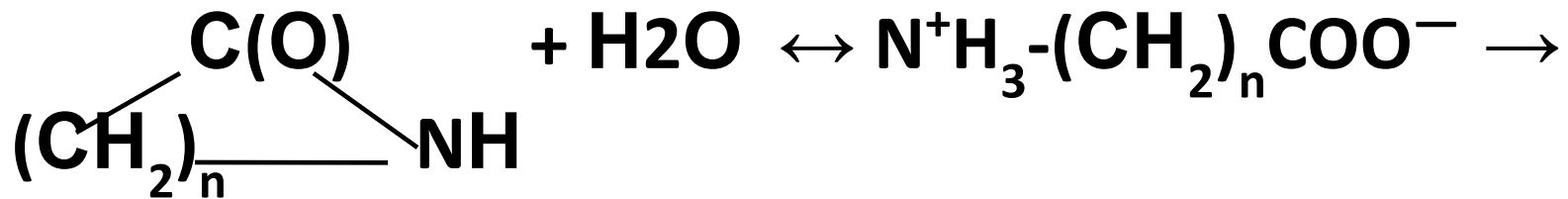
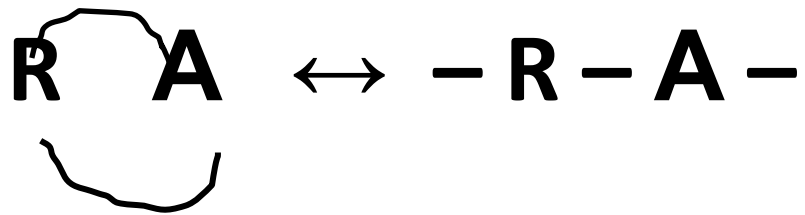
Преимущества реакции на границе раздела фаз

- Нет необходимости соблюдать строгую эквимольность исходных веществ – реакция протекает на поверхности раздела фаз, поэтому эквимольность регулируется поверхностью раздела.
- Получается полимер с очень высокой степенью полимеризации.
- Реакция протекает с высокой скоростью в течение нескольких минут до полного завершения.
- Можно использовать всё многообразие диаминов и дикарбоновых кислот, независимо от их устойчивости к повышенным температурам.

Фенилон

- Ароматический полиамид получаемый из хлорангидрида изофталевой кислоты и метафенилендиаминна.
- На основе фенилона получают термостойкое волокно.

Получение полиамидов из гетероциклических соединений по реакции полимеризации



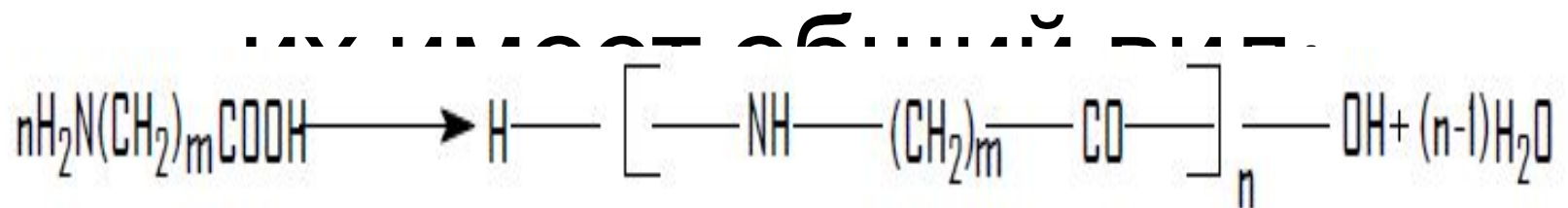
СЫРЬЁ

- Капролакта́м – лакта́м ε – а́минокапроно́вой кислоты
- Белое кристаллическое вещество в виде порошка или оплавленных кусочков $T_{пл}=70^{\circ}\text{C}$. Хорошо растворим в воде и в органических растворителях .
Гигроскопичен, хранят в закрытой таре.
Применяется для получения полиамида – капрона:
- $n \text{ капролакта́м} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}(-\text{HN}-\text{R}-\text{CO}-)_5\text{OH}$

капрон

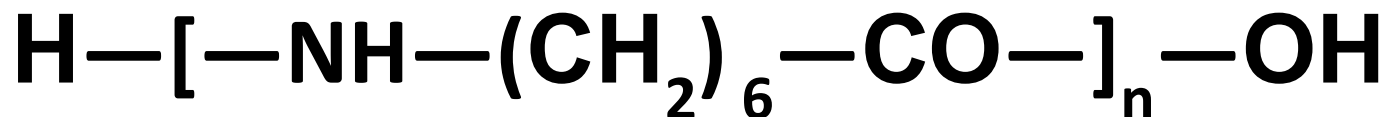
- ПА 6 (найлон 6, капрон) – гидролитическая полимеризация капролактама в присутствии воды и соли АГ. Белый, рогоподобный, аморфно – кристаллический. Устойчив к действию бензина, нефти, растворителей, воды Тхр. – до-30С, Тпластичности=160С. Высокие физико – механические свойства, диэлектрические свойства, износостойкость. Нетоксичен и физиологически инертен – используется для протезирования.
- Недостаток – высокое водопоглощение (до10%, в атмосфере – до 3%), что ухудшает свойства материала.
- ПА-6 – конструкционный материал общетехнического назначения в авиационной промышленности, медицине, электротехнике (изоляция). Выпускается в виде гранул. Плёночной ПА-6

Аминокислоты с числом метиленовых групп CH_2 больше, чем у аминокaproновой кислоты (более 5), не образуют циклических соединений (лактамов), и поликонденсация

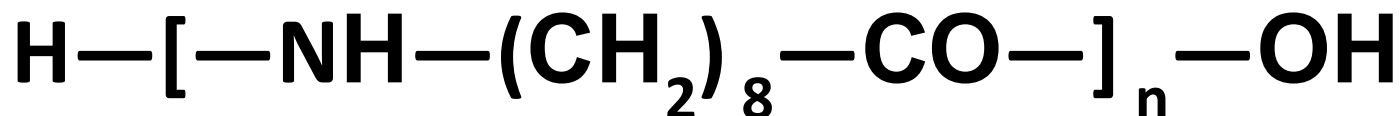


Представители полиамидов, получаемых из аминокислот

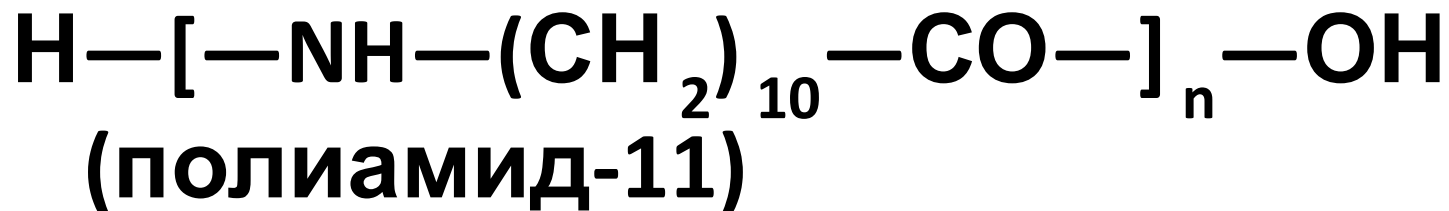
- **энант**



- **пеларгон**



- **ундекан**



ПА-6 блочный (капролит, нейлон 6)

- Полимеризация в автоклаве при 200С и атмосферном давлении, катализаторы
- физико – механических свой блочного ПА-6 превосходят ПА-6, синтезируемого гидролитической полимеризацией.
- Изготовление габаритных толстостенных изделий путём механической обработки блоков. Перерабатывается фрезерованием, сверлением, точением. Ответственные детали в самолётостроении и машиностроении. Выпускается в виде блоков

ПА-66

- ПА-66 линейный полярный, аморфно – кристаллический полимер, белый рогоподобный. Устойчив к растворителям, бензину, нефти. ПА-66 по сравнению с другими алифатическими полиамидами имеет самую высокую прочность, жёсткость, абразивную устойчивость, теплостойкость.
- Конструкционный материал в машиностроении, автомобилестроении, химической промышленности. По отношению к органическим и неорганическим средам аналогичен ПА-6 и 66. Менее гигроскопичен, чем ПА-66.
- Прочность, жёсткость, абразивостойкость ПА-610 несколько ниже, чем у ПА-66, однако стабильность этих свойств выше у ПА-610 из-за меньшего водопоглощения в условиях эксплуатации.

ПА-610

- конструкционный материал в машиностроении, автомобильно, химической промышленности, а также для производства химических волокон и плёнок. Температура эксплуатации изделий –от –60 до 170С.
- Стоимость ПА-610 выше из-за высокой стоимости себациновой кислоты. Выпускается в виде гранул, перерабатывается литьём под давлением, прессованием, экструзией.

Свойства полиамидов

- Физико-механические свойства полиамидов определяются количеством водородных связей на единицу длины макромолекулы, которая увеличивается в ряду ПА-12, ПА-610, ПА-6, ПА-66.
- Увеличение линейной плотности водородных связей в макромолекуле увеличивает температуру плавления и стеклования материала, улучшает теплостойкость и прочностные характеристики,
- но вместе с тем увеличивается водопоглощение, уменьшается стабильность свойств и размеров материалов, ухудшаются диэлектрические характеристики.

Применение

- Полиамиды относятся к конструкционным (инженерным) полимерным материалам. В отличие от полимеров общего назначения, конструкционные полимеры характеризуются повышенной прочностью и термостойкостью, и, соответственно, дороже бытовых полимерных материалов. Они используются при создании изделий, требующих долговечности, износостойкости, пониженной горючести и способных выдерживать циклические нагрузки.

На российском рынке
представлены следующие
основные типы полиамидов:
полиамид 6, полиамид 66,
полиамид 610, полиамид 12,
полиамид 11. Наиболее широко
в мире и в России
представлена группа
полиамидов ПА-6