

Полиамидные волокна

Выполнили: Родыгина М.Л.

Казакова О.Ю.

Попова Т.В.

Руководитель: Ярмоленко А.С.

ПЛАН

- История развития ПАВ
- Сырье для получения ПА
- Классификация и номенклатура ПА
- Способы получения
- Свойства ПА
- Производство ПАВ
- Свойство ПАВ
- Синтез отдельных представителей ПАВ
- Области применения ПАВ

История развития ПАВ

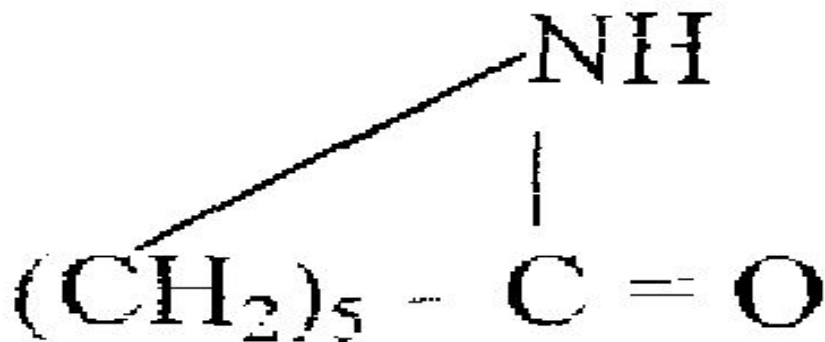
Год открытия	Ученый	Открытие
1862	Харбордт	Получил первый синтетический ПА
1888	Курциус, Гебель	Выделили ПА при поликонденсации эфиров α -аминокислот
1899	Габриэль, Маас	Получили поликапролактамы при поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты
1934	Карозерс	Получил из ПА ПАВ, которые обладают стойкостью к воздействию тепла и стиранию и сухой чистке
1935	-	Получено первое синтетическое волокно-нейлон

История развития ПАВ

Год открытия	Учёный	Открытие
1938	Шлехт	На основе ϵ -капролактама создан перлон или капрон
1939	-	В Германии получили первые небольшие количества шёлка - перлон
1943-1944	-	В СССР впервые приступили к производству капрона
1950	-	Во Франции организовано производство рильсана
1951-1955	Несмеянов А.А., Стрепихеев А.А., Фредлина Р.Х.	В СССР разработали способ получения ω -аминокислот

Сырьё для получения полиамидов

Полиамиды – это синтетические материалы, обладающие комплексом свойств, позволяющим формировать из них волокна, плёнки, или перерабатывать в изделия. Все полиамиды содержат амидную (-CONH-) группу, с которой связаны повторяющиеся углеродные звенья различной длины. Мономерами для ПА являются дикарбоновые кислоты и диамины, аминокислоты или лактамы, в т.ч. капролактамы.

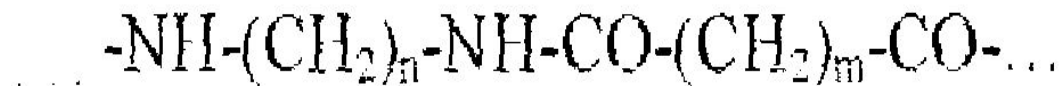


Сырьё для получения полиамидов

Исходными материалами для промышленных полупродуктов в синтезе ПА- являются ароматические соединения, циклоуглеводороды и олефины, которые, в основном, получают на нефтехимических заводах. Исключение составляет касторовое масло, которое применяют в качестве исходного вещества для получения себационовой кислоты и ундекановой кислоты.

Классификация полиамидов

Строение макромолекул различных ПА характеризуется наличием в цепи амидных группировок, чередующиеся с метиленовыми группами атомов. В общем виде строение ПА может быть показано в следующем виде:



или

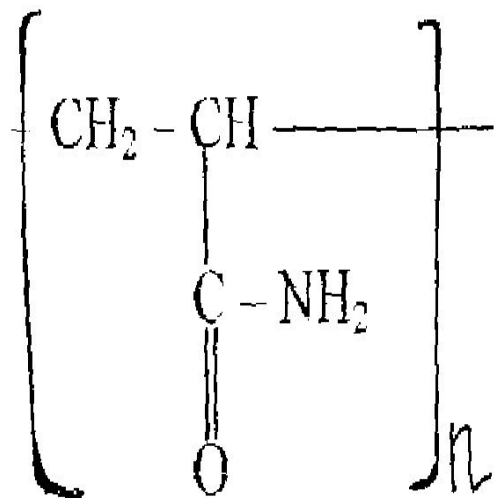


R - углеродные цепи с несколькими CH_2 - группами.

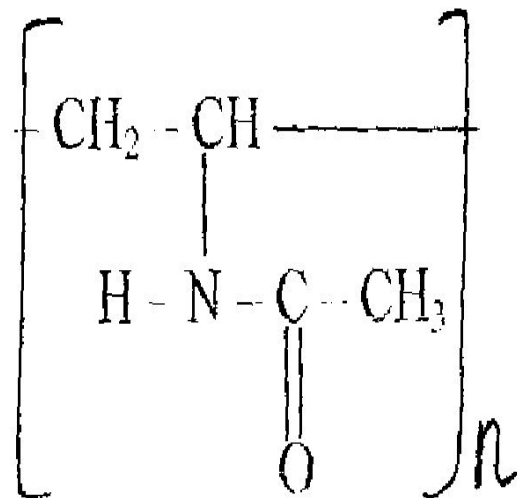
Классификация полиамидов

В соответствии с системой химической классификации высокомолекулярных соединений ПА делятся на:

- 1. Карбоцепные** – ПА, у которых цепь макромолекул построена из атомов углерода, а амидные группы находятся в боковых цепях:



Полиакриламид



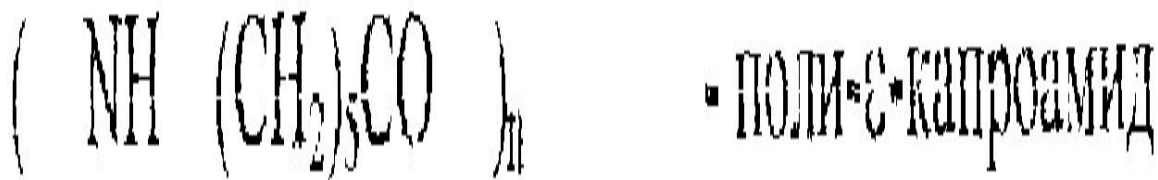
Поливинилацетамид

Гетероцепные – ПА, содержащие амидные группы в основной цепи макромолекулы.

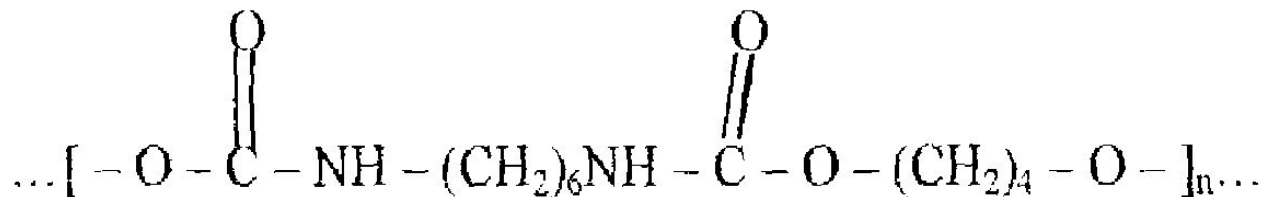
В зависимости от строения основного звена макромолекулы гетероцепные ПА разделяются на:

- Гетероцепные ПА с алифатическим звеном:

А) С насыщенным звеном



Б) С насыщенным звеном, содержащим гетероатомы (O, S, N и т.д.)



Перлон U (полиуретан)

В) с ненасыщенным звеном

- Гетероцепные ПА с ароматическим звеном



- Гетероцепные ПА с гетероциклическим звеном, содержащим (O, S, N и т.д.)

Химическое строение ПА

- Линейные
- Разветвленные
- Сшитые
- Циклические

Существует *два основных класса ПА*, различающихся механизмом образования:

- ПА, полученные ступенчатой поликонденсацией;
- ПА, полученные инициированной полимеризацией с раскрытием цикла.

Для классификации способов получения ПА за основу принимают физико-химические аспекты производства. В соответствии с этим различают:

- *Поликонденсацию в расплаве;*
- *Твердофазную поликонденсацию;*
- *Низкотемпературную поликонденсацию, включающую процессы, протекающие на границе раздела фаз в растворе*

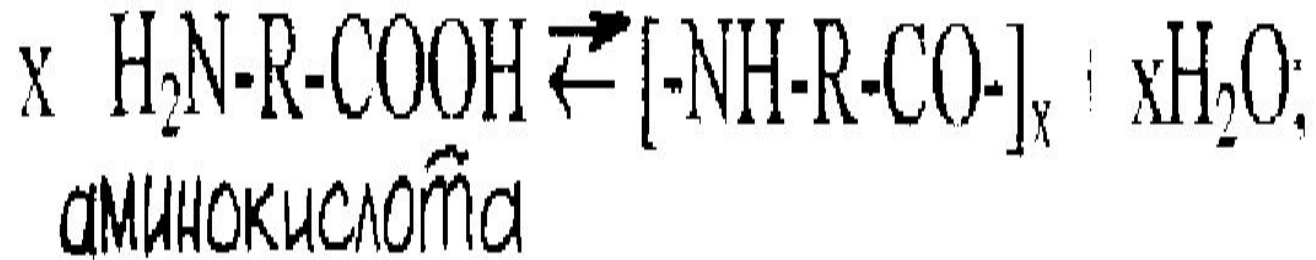
Способы получения ПА

Поликонденсация – процесс соединения с ним нескольких молекул, сопровождающийся отщеплением простейших веществ.

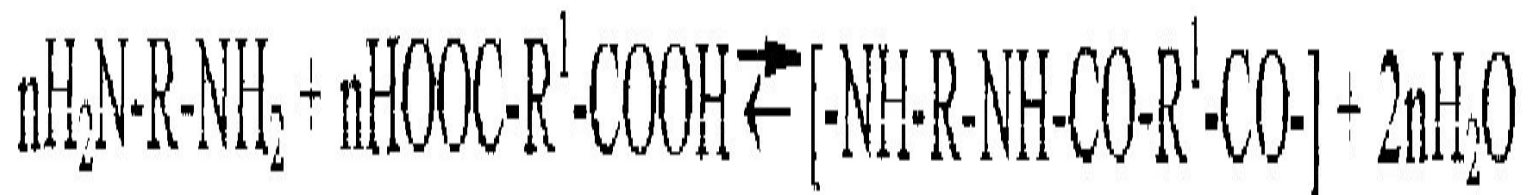
В зависимости от строения исходных веществ процесс полиамидирования может быть осуществлен при помощи поликонденсации в различных вариантах:

- **Прямое амидирование** – взаимодействие аминогрупп с карбоксильными группами, сопровождающиеся выделением воды.

Реакция аминогрупп с карбоксильными группами, которые могут входить в составе одной молекулы

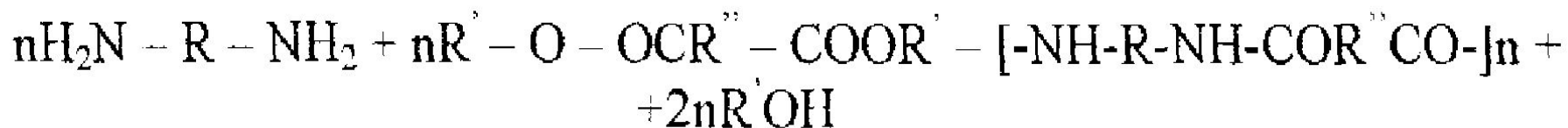


или в составе различных молекул

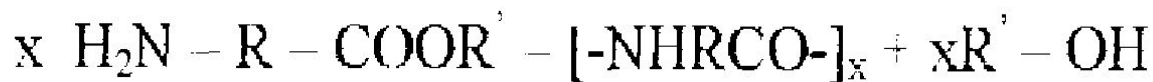


● **Переамидирование** – происходит при взаимодействии различных производных дикарбоновых кислот с производными диаминов.

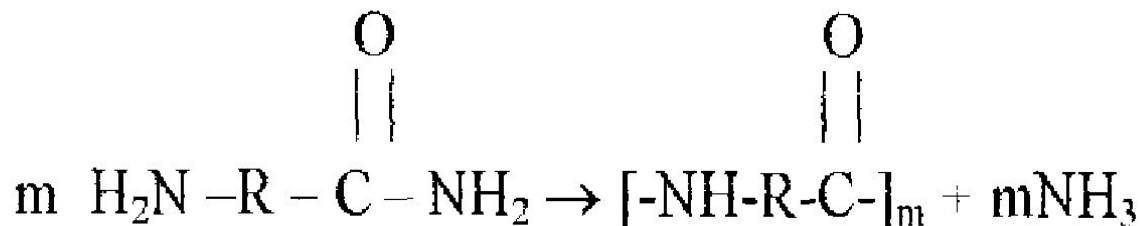
ПА легко образуется при взаимодействии эфиров дикарбоновых кислот с диаминами



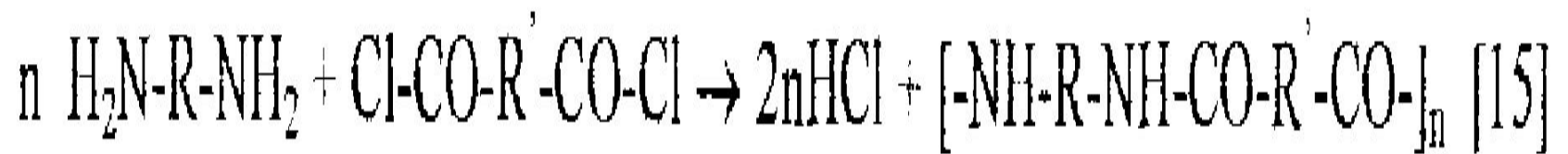
или из эфиров аминокислот



из амидов аминокислот с выделением аммиака



● Обменное разложение:



диамин

хлорангидрид

полиамид

дикарбоновой

кислоты

Виды поликонденсации

- Поликонденсация в расплаве
- Твердофазная поликонденсация
- Низкотемпературная поликонденсация
- Межфазная поликонденсация
- Поликонденсация в растворе
- Ступенчатая поликонденсация

Сравнение поликонденсации в расплаве и межфазной поликонденсации

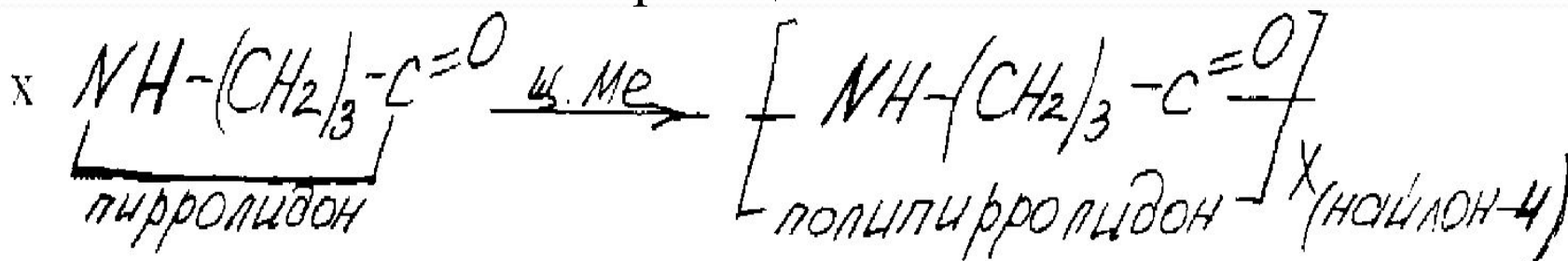
Сравнение различных способов поликонденсации

Сравниваемые характеристики	Поликонденсация в расплаве	Межфазная поликонденсация
Реагенты		
Чистота	Высокая	От средней до высокой
термостабильность	Должна быть высокой	Нет необходимости в высокой
Поликонденсация		
Продолжительность реакции	Часы	Минуты
температура	Выше 200°C	До 40°C
давление	Высокое и вакуум	Атмосферное
оборудование	Герметический аппарат	Открытые аппараты простой конструкции
Продукты реакции		
Выход	От низкого до высокого в зависимости от условий реакции	Высокий
побочные продукты	Соли	

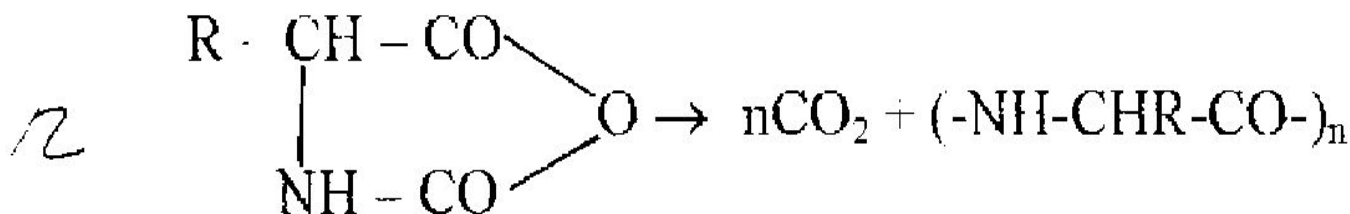
- **Полимеризация** – процесс соединения молекул мономеров между собой, протекающей без изменения элементарного состава реагирующих веществ и без выделения побочных продуктов.

Виды полимеризации:

- Каталитическая полимеризация лактамов



- Полимеризация ангидридов Лейкса



N - карбангидрид

Свойства полиамидов

Физические свойства ПА

Внешний вид ПА

Ненаполненные ПА в расплавленном состоянии обычно прозрачны и почти бесцветны, а в твердом, частично кристаллическом состоянии имеют белый или слегка желтоватый цвет.

Кристаллические ПА, сформированные из расплава, имеют блестящую поверхность. Поверхность ПА достаточно гладкая, что позволяет использовать этот материал, например, для изготовления желобов для транспортировки гранулятов.

Плотность полиамидов

Плотность ПА зависит от его природы и степени кристалличности. При комнатной температуре для всех типов ПА эта величина колеблется в пределах $1,01 - 1,16 \text{ г/см}^3$.

Химические свойства ПА

При вытяжке полиамидные смолы легко ориентируются ; при этом между атомами кислорода карбоксильных групп и водородными атомами, связанными с азотом аминогрупп соединений молекул, возникает весьма прочные межмолекулярные водородные связи. Образование водородных связей облегчается, если расстояние между цепями невелико.

Химическая активность ПА возрастает с температурой.

Важным фактором, определяющим скорость диффузии или химического взаимодействия низкомолекулярных жидкостей с ПА. С уменьшением степени уменьшается химическая активность ПА и скорость диффузии в них низкомолекулярных веществ.

Растворяющая способность водных растворов кислот по отношению к ПА снижается по мере уменьшения кислотности среды.

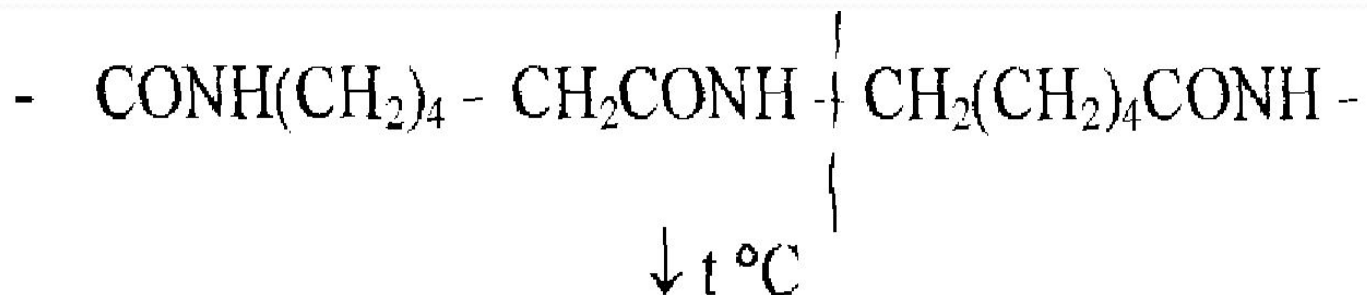
Из органических кислот хорошими растворителями для ПА являются муравьиная и хлоруксусная кислоты.

Деструкция ПА

Заметное влияние оказывает присутствие паров воды. Под действием солнечного света, УФ-лучей, переменной влажности происходит постепенная деструкция молекул ПА, выражающаяся уменьшением молекулярной массы, потерей механической прочности и эластичности

Термическая деструкция ПА

Деструкция ПА происходит следующим образом. Разрыв цепи осуществляется по группе $-\text{NH} - \text{CH}_2-$, в результате чего образуется фрагмент микромолекулы, содержащей на конце амидную группу, тогда как другая часть макромолекулы представляет собой ненасыщенный углеводород.



Деструкция ПА под действием света

Процессы фотолиза и фотоокисления

Фотолиз:



Применение ПА

ПА широко применяется взамен металлов при изготовлении деталей, используемых в общем машиностроении. Детали, которые раньше получали из стали, латуни или лекарственных сплавов, в настоящее время изготавливают из ПА методом литья под давлением или спекания. Эти способы переработки применяют для изготовления мелких изделий. Так же изготавливают электроножи для разделки мяса, фены для сушки волос, стиральные машины, травокосилки, зажимы и т.д.

Применение ПА



Производство ПАВ

Большая часть производных в мире ПА, перерабатывается в волокно. В настоящее время известен ряд ПАВ, но практическое значение имеют только некоторые из них: волокна типа капрон, анид, энант и ундекан.

Производство ПАВ представляет собой сложный технологический процесс, состоящий из следующих основных стадий:

- 1) Получение мономера
- 2) Получение полимера
- 3) Приготовление прядильной массы
- 4) Формование волокна
- 5) Отделка волокна
- 6) Сортировка и упаковка волокна

Свойства ПАВ

- 1) Высокая прочность
- 2) Низкая гигроскопичность и высокая прочность в мокром состоянии
- 3) Хорошая стабильность размеров
- 4) Высокая устойчивость к истиранию

Свойства ПАВ

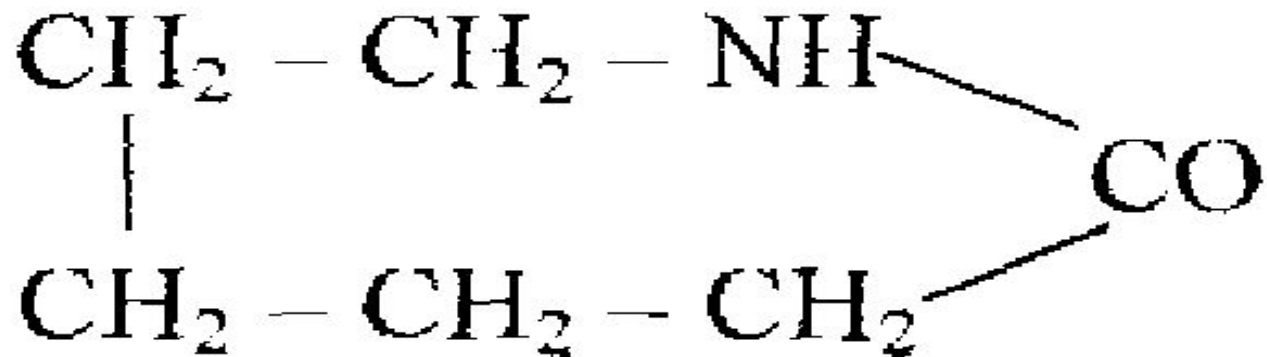
- 1) Удлинение полиамидных волокон
- 2) Устойчивость ПАВ к многократным деформациям изгиба
- 3) Эластические свойства
- 4) Устойчивость ПАВ к истиранию
- 5) Гигроскопичность ПАВ
- 6) Термостабильность ПАВ

Синтез отдельных представителей полиамидных ВОЛОКОН

- Капрон (ПА-6, найлон-6)
- Анид (ПА-66, найлон-66)
- Энант (ПА-7, найлон-7)
- Ундекан (ПА-11, найлон-11)

Капрон (ПА-6, нейлон-6)

Исходным сырьем для синтеза капрона служит **ϵ -капролактам**

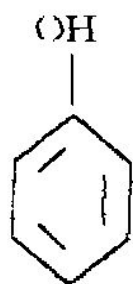


Свойства

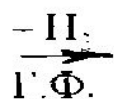
ϵ - капролакта́м – кристаллы белого цвета, $T_{пл} = 68$
 -70°C , $t_{кип} = 262^{\circ}\text{C}$, хорошо растворимы в воде, спирте,
эфире, бензоле и др. растворителях, плохо в
алифатических углеводородах

Синтез ϵ -капролактама

Получение капролактама из фенола



Фенол



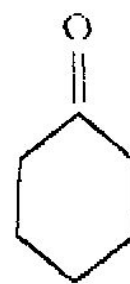
$P, t = 150-200^\circ\text{C}$
[Ni]



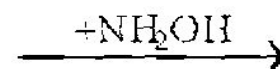
Цикло-
гексанол



$t = 400-450^\circ\text{C}$
[Fe-Ni]

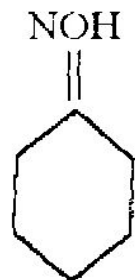


Цикло-
гексанон



Гидроксил
амин

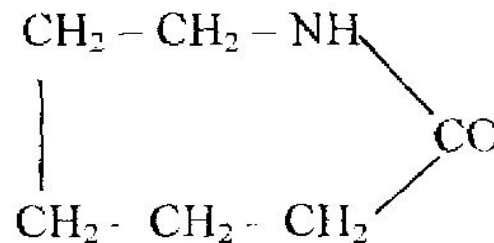
->



Оксим цикло-
гексанона

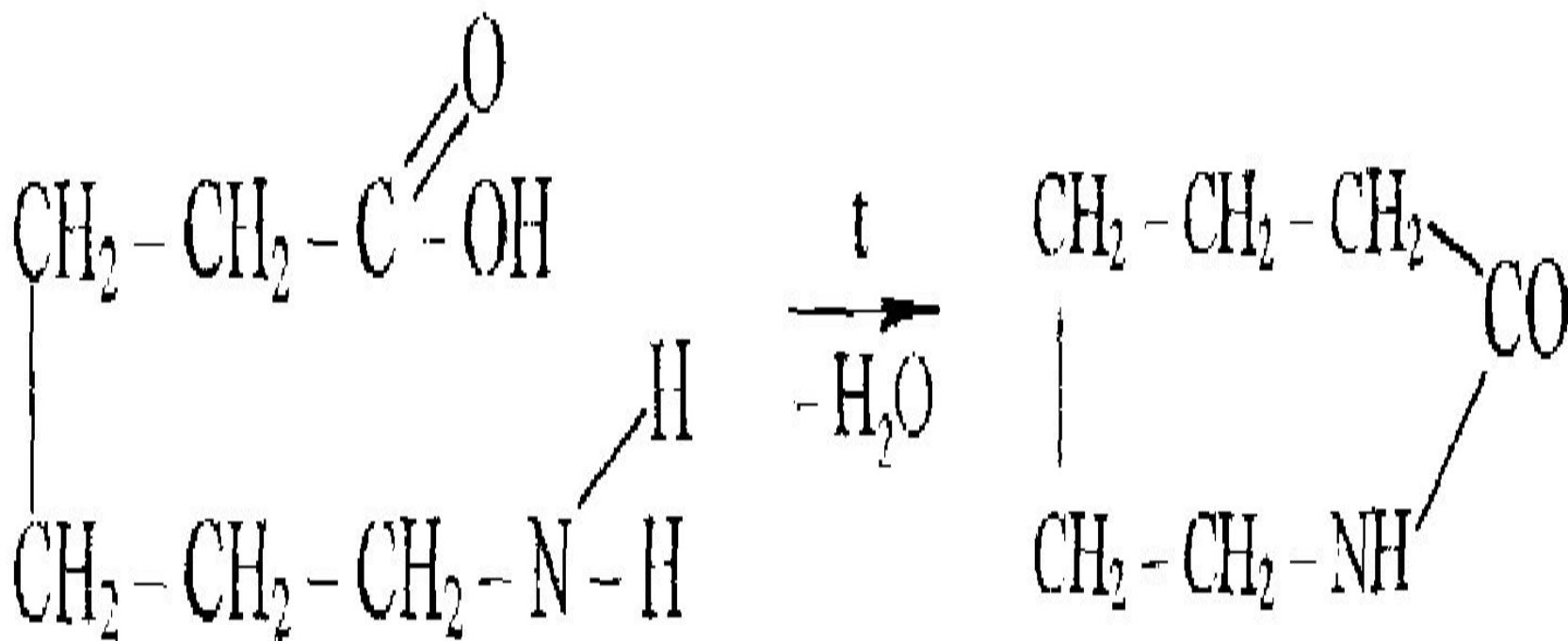
Бекмановская
перегруппировка

$t = 90-95^\circ\text{C}$
 H_2SO_4



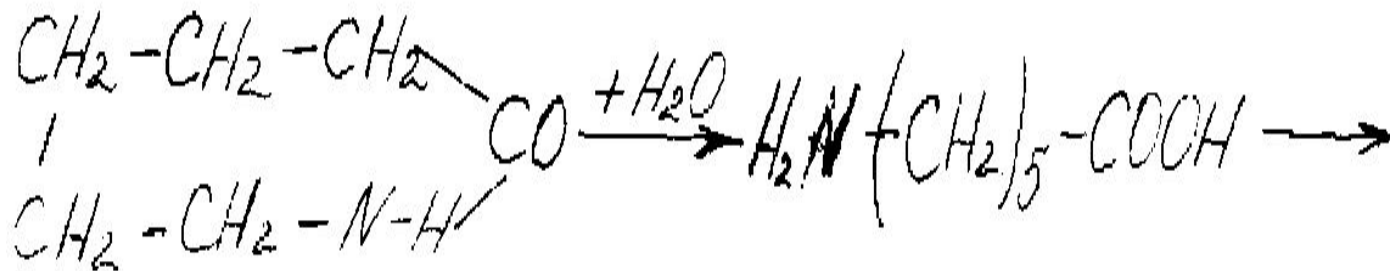
Капролактама

В лаборатории капролактам получают нагреванием ϵ -аминокапроновой кислоты выше температуры её плавления



Получение капрона

Поли - ε - капроамид впервые был получен в 1866 г.
Габриэлем и Маасом



ε-капролактам

ε-аминокапроновая кислота

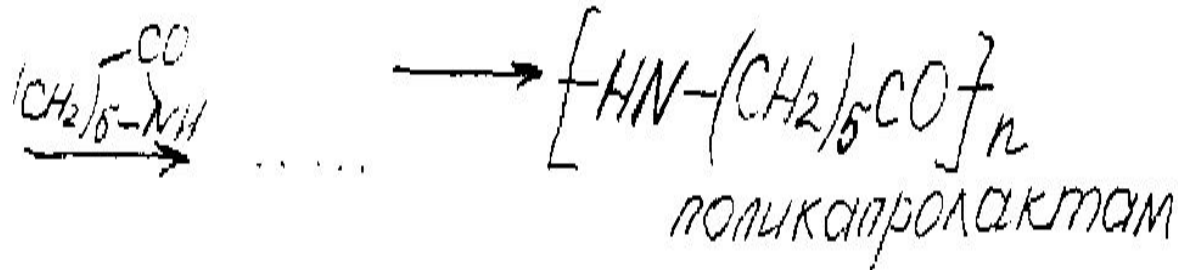
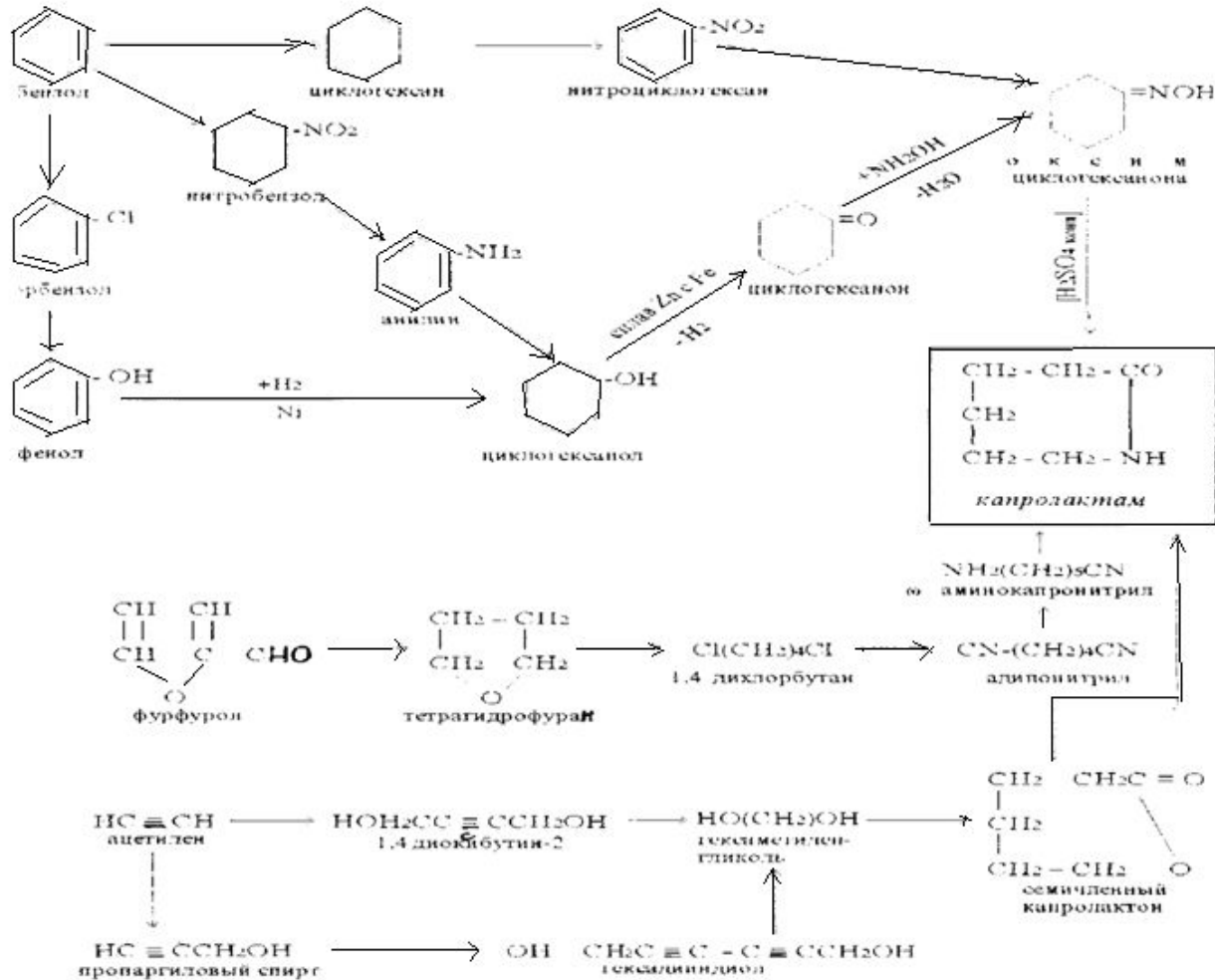


Схема получения капролактама



Физические свойства

Белая, рогоподобная, в тонких слоях прозрачная масса, без запаха, самозатухает при горении.

Поли-ε-капроамид характеризуется износостойкостью, устойчивостью формы при повышенных температурах и химической стойкостью.

Устойчив к действию большинства растворителей. При комнатной температуре растворяется в сильно полярных растворителях.

Применение капрона



30 DEN



Применение ПАВ

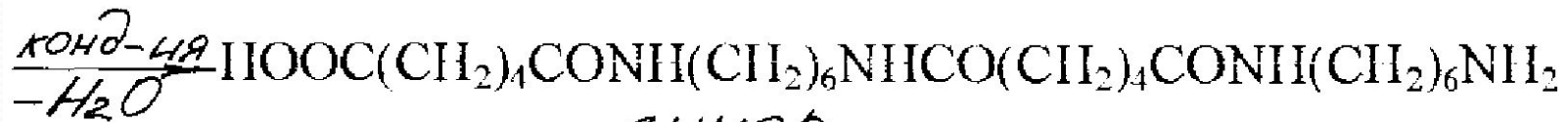
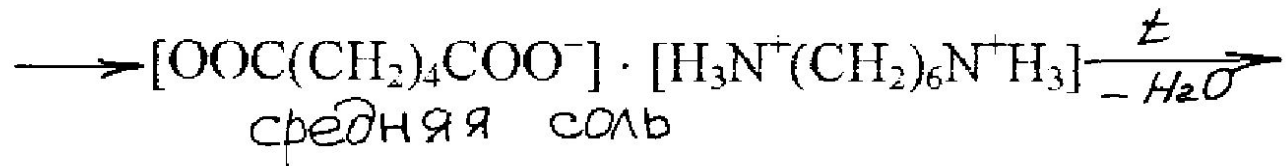
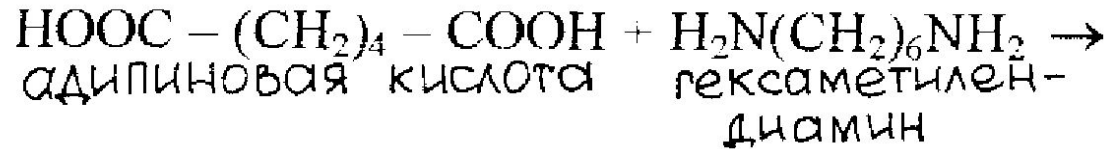
Формование волокон, применяемых для производства технических тканей, парашютного шелка, автомобильного корда, белья, сорочек и т.д.

Веревки и канаты из нейлона обладают высокой прочностью и малым весом

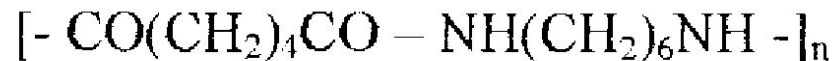
Применение ПАВ



Анид



димер
↓
поликонд-ция
↓
денсация -H₂O



Свойства анида

Полигексаметиленадипинамид:

- Твердый
- роговидный кристаллический полимер белого цвета
- без запаха
- В обычных растворителях нерастворим
- Сильно поглощает влагу
- При низкой влажности и температуре – это хороший электролизирующий материал



Схема получения гексаметилендиамина и адипиновой кислоты из фенола

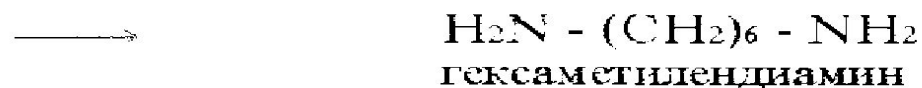
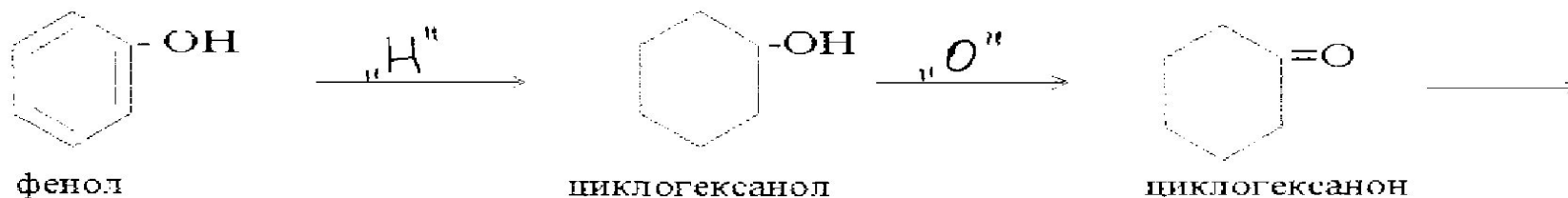


Схема получения гексаметилендиамина

Схемы получения гексаметилендиамина

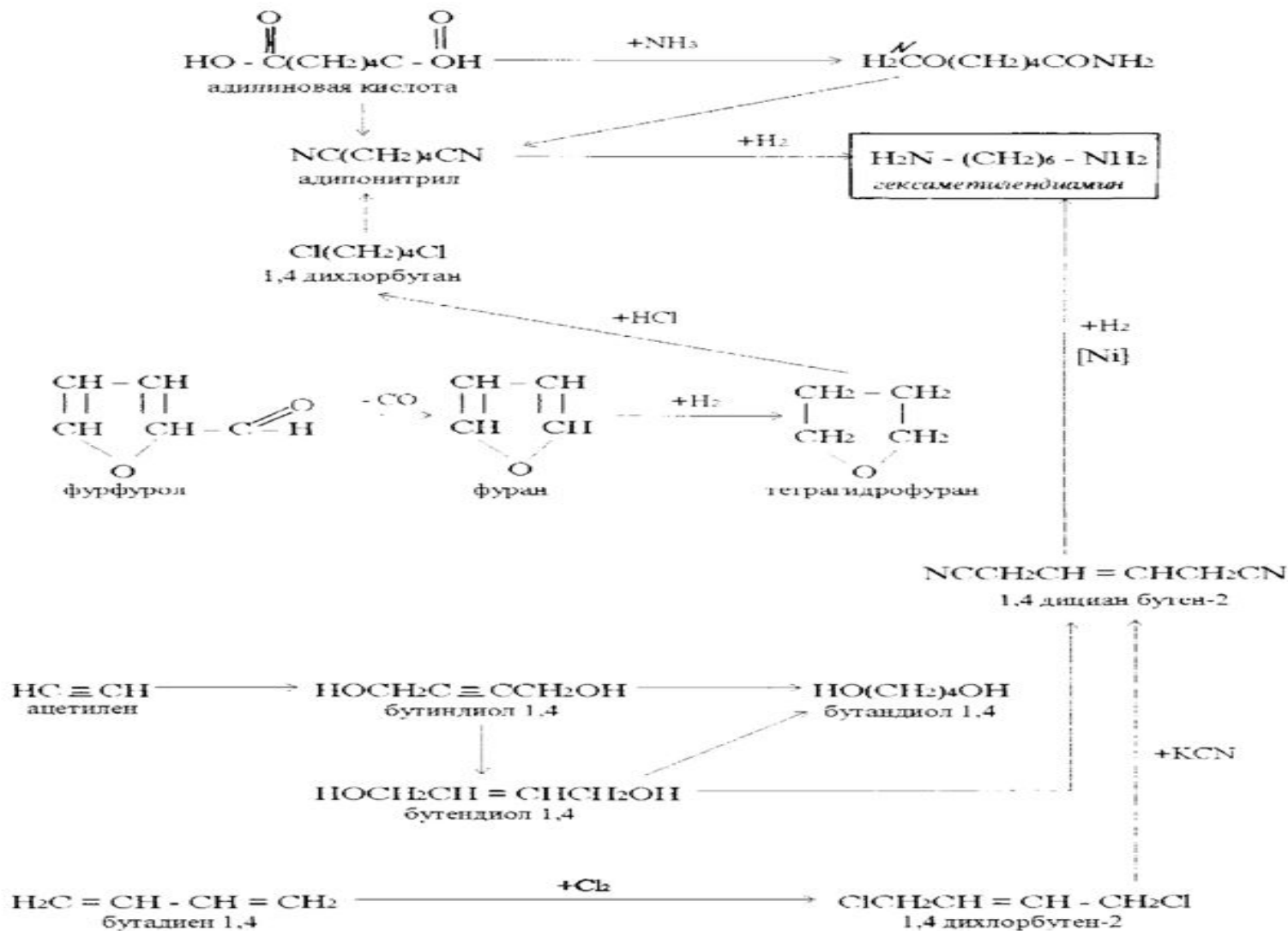


Схема получения адипиновой кислоты

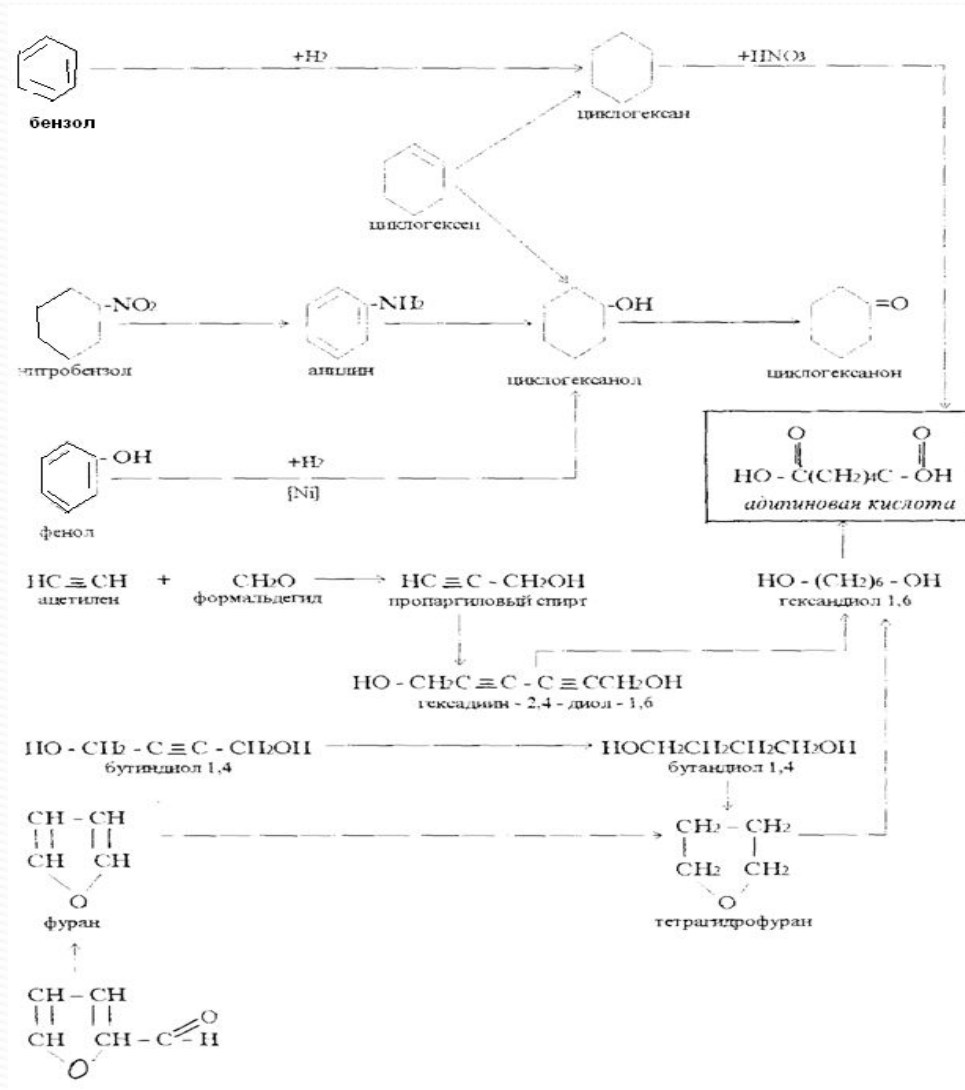
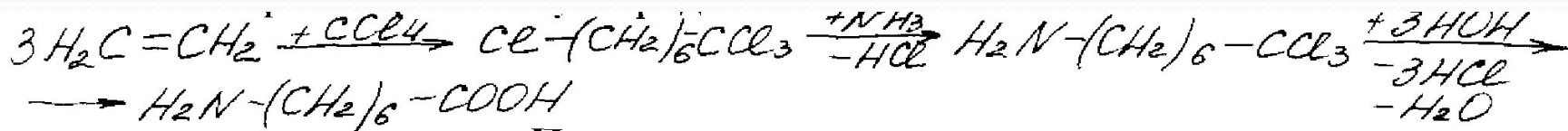


Схема получения нейлона-66 разными способами



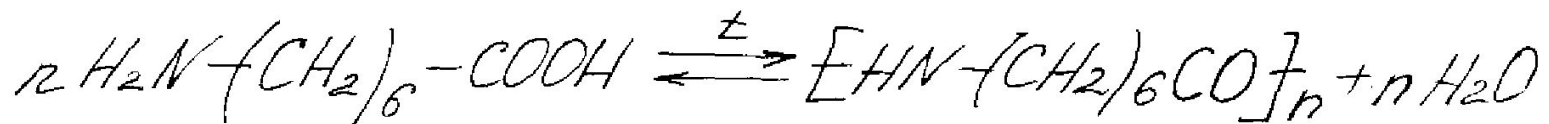
Энант (ПА-7, найлон-7)

Исходную мономерную ω – аминоэнантовую кислоту синтезируют из этилена и четыреххлористого углерода:

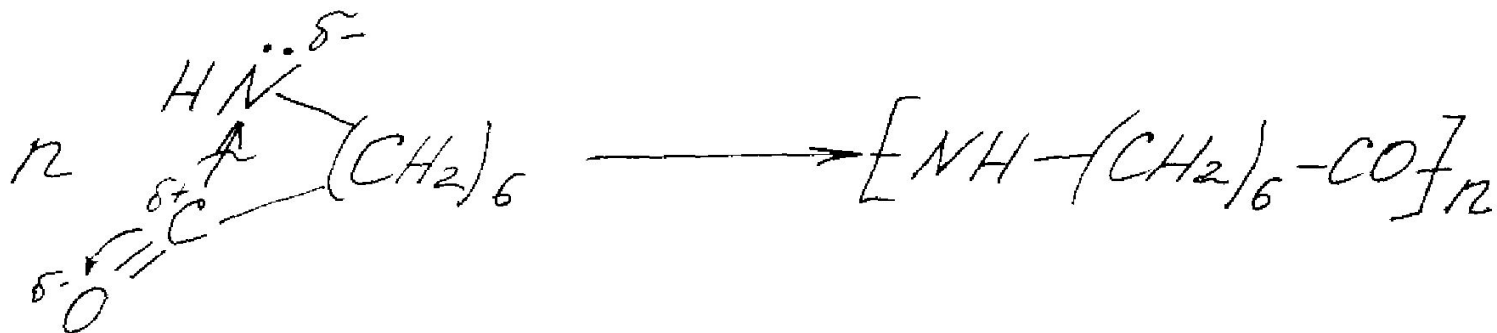


Получение поли- ω -энантоамида.

1. Поликонденсация ω -аминоэнантовой кислоты.



2. Гидролитическая полимеризация энантолактама.



Свойства энанта

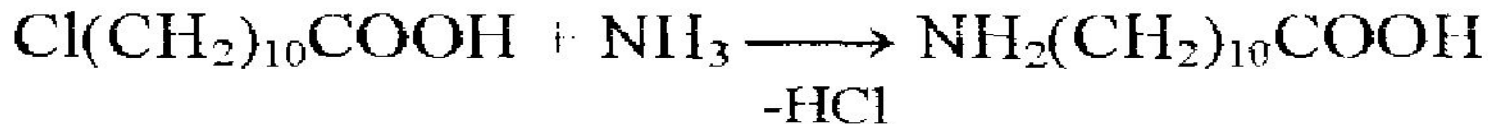
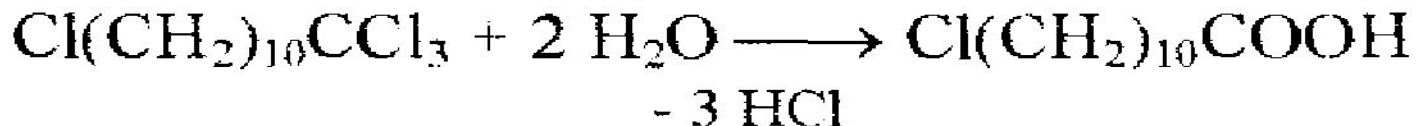
Поли- ω -энантамид – линейный алифатический полимер; кристаллический полимер белого цвета. $T_{пл.} = 223^{\circ} \text{C}$, $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$. Растворим в концентрированных минеральных кислотах, муравьиной кислоте, фенолах и др. Самозатухающий полимер. Высокая прочность.



Ундекан (ПА-11, найлон-11, рильсан)

Исходное сырье для поли- ω -ундеканамида – ω -аминоундекановая кислота, которую получают следующими способами:

1. Из этилена и четырёххлористого углерода при помощи реакции теломеризации



Ундекан (ПА-11, найлон-11, рильсан)

2. Из касторового масла через ундециленовую кислоту по следующей схеме:

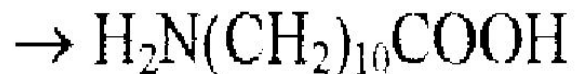
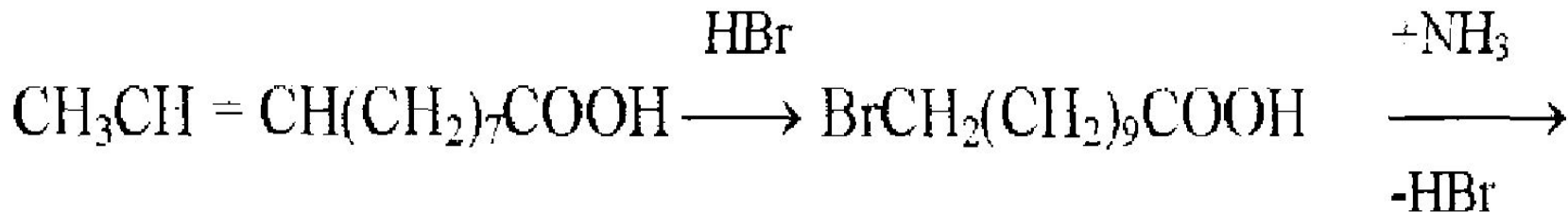
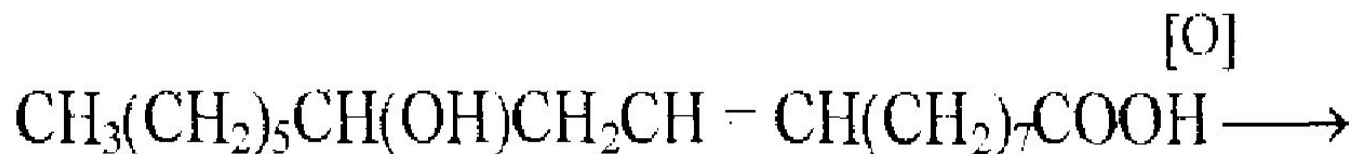


Схема производства рильсана

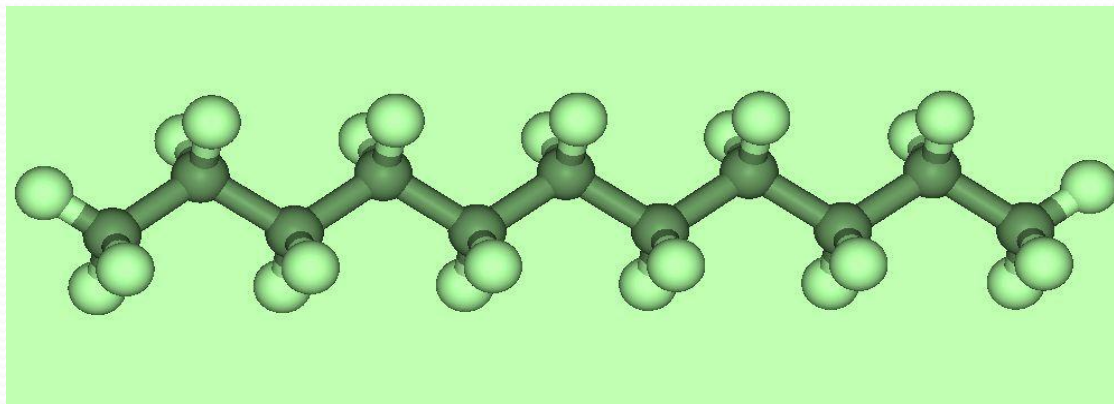


Свойства

Белая рогоподобная масса, без запаха, самозатухает. $T_{пл.} = 185^{\circ} \text{C}$, t хрупкости = -70°C .

Этот полиамид применяется для изготовления различных изделий при помощи литья под давлением, предметов потребления, Хирургических инструментов, сосудов и приборов для текстильной и электротехнической промышленности.

Поли- ω -ундеканамид применяется для изготовления синтетического волокна под названием рильсан.



Области применения полиамидных волокон

Нити из непрерывного и штапельного волокон применяются для изготовления фильтровальных тканей.

Полиамидные волокна, наполненные карбидом циркония, используются для выработки тканей подвергающимся активному облучению солнца.

Найлоновые нити ценны для шинного корда

Найлоновые верёвки применяются в китобойном промысле, при буксировании планеров, для альпинизма.



**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!**