

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 2

1965

УДК 66.095.26 + 678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *ε*-КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКТАМЕТИЛЕНАМИНОТРИАЗОЛА-1,2,4

A. П. Греков, С. А. Сухорукова, К. А. Корнев

В последнее время появились работы, посвященные изучению сополимеров *ε*-капролактама с различными полимерами с целью модификации свойств капрона. Были изучены сополимеры *ε*-капролактама с полимочевинами [1], полиэтиленгликолем [2], политриазолом [3] и т. п. Так, например, при сополимеризации *ε*-капролактама с политетраметилентриазолом в условиях гидролитической полимеризации получен блок-сополимер, легко поддающийся прядению из расплава; волокно обладало характерными свойствами окрашиваемости, равновесной влаги и модуля упругости [3].

В настоящей работе был исследован процесс полимеризации *ε*-капролактама в присутствии различных количеств полиоктаметиленаминоотриазола-1,2,4 в зависимости от его коэффициента полимеризации в интервале температур 235—280° с целью выяснения некоторых закономерностей, имеющих место в этом случае.

Экспериментальная часть

Приготовление и очистка исходных веществ. *ε*-Капролактам очищали перегонкой в вакууме в присутствии натриевой щелочи и формалина. Полиоктаметиленаминоотриазол-1,2,4 (ПАТ) был синтезирован нагреванием в автоклаве себациновой кислоты, ее гидразида или полигидразида с гидразингидратом, как указано в работе [4], что давало возможность получать полимер с определенным коэффициентом полимеризации. Все исследованные нами образцы ПАТ были тщательно очищены переосаждением из различных растворителей.

Среднеследовой молекулярной вес ПАТ определяли потенциометрическим титрованием концевых гидразидных групп йодатом калия в серной кислоте [5]. Характеристическую вязкость ПАТ определяли в серной кислоте (х. ч. уд. веса 1,84) при $25 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре Оствальда.

Методика проведения полимеризации. В стеклянные ампулы загружали определенное количество ПАТ и *ε*-капролактама; для удаления кислорода ампулы попарно трижды вакуумировали и промывали сухим азотом, после чего запаивали и помещали в терmostатированный металлический блок (колебания температуры $\pm 1,5^\circ$). После получения гомогенного раствора содержимое ампулы тщательно перемешивали, ампулы снова помещали в блок и отмечали время начала полимеризации. Через определенные промежутки времени процесс полимеризации прерывали быстрым охлаждением ампулы. Полученный образец измельчали и обрабатывали следующим образом: 1,5 г полимера кипятили с 200 мл воды в течение 2 час., нерастворимый остаток отфильтровывали и сушили при 100° до постоянного веса, после чего определяли его характеристическую вязкость в серной кислоте (уд. веса 1,84), при $25 - 0,05^\circ$.

Результаты и их обсуждение.

Известно, что инициаторами полимеризации ϵ -капролактама могут быть различные амины [6] и гидразиды карбоновых кислот [3]. В связи с этим полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ПАТ может осуществляться за счет аминогрупп, соединенных с триазольным кольцом, или гидразидных групп, находящихся на концах макромолекулы полиамино-триазола. Для выяснения влияния аминогруппы триазольного кольца на процесс полимеризации ϵ -капролактама нами был синтезирован 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазол, который продолжительное время нагревали

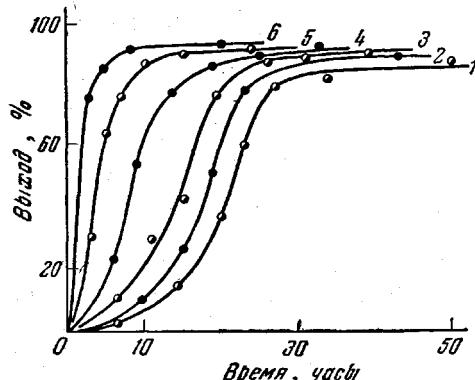


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация ϵ -капролактама при 250° в присутствии различных количеств ПАТ ($[\eta] = 0,30$) (мол.-%):
1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 5,0; 5 — 10,0; 6 — 20,0

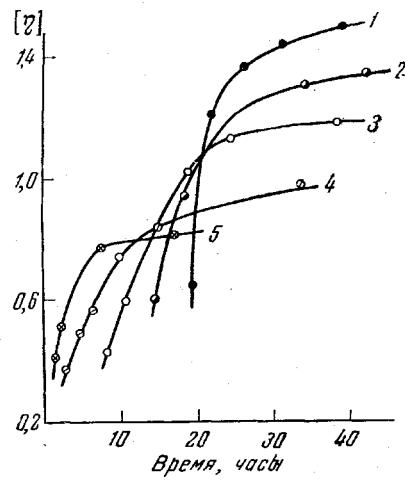
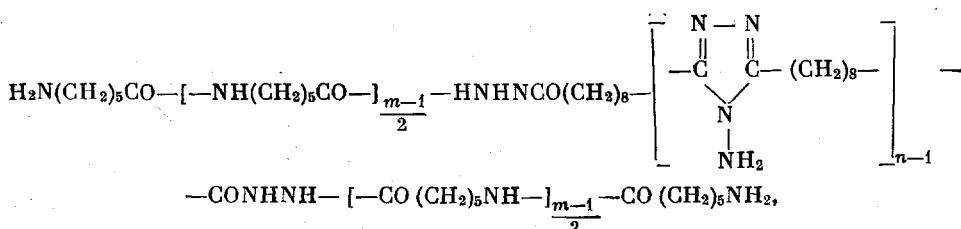


Рис. 2

Рис. 2. Изменение характеристической вязкости в процессе полимеризации ϵ -капролактама при 250° в зависимости от различных количеств ПАТ ($[\eta] = 0,30$) (мол.-%):
1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 5,0; 5 — 10,0; 6 — 20,0

с ϵ -капролактамом; полимеризации в этом случае не наблюдалось. Аналогичный результат был получен в работе [3]. Дигидразид себациновой кислоты во всех случаях инициировал полимеризацию капролактама. Таким образом, инициатором полимеризации ϵ -капролактама, по-видимому, являются только концевые гидразидные группы ПАТ, а вся остальная часть макромолекулы, очевидно, внедряется в цепь поликапролактама, образуя соответствующий линейный блок-сополимер следующего строения*:



где n и m — соответственно коэффициент полимеризации ПАТ и поликапролактама в блок-сополимере.

* В полученнем полимере нам не удалось обнаружить свободных концевых гидразидных групп, а также выделить ПАТ методом фракционного осаждения.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации ϵ -капролактама в зависимости от содержания ПАТ (мол. %) при 250° . Как видно из рисунка, при небольшом содержании ПАТ в начальный промежуток времени наблюдается период индукции, затем начинается полимеризация с образованием 92—95% блок-сополимера, после чего наступает обычное для поликарбоната равновесие между полимером и мономером. С повышением концентрации ПАТ скорость полимеризации увеличивается и соответственно уменьшается период индукции.

На рис. 2 приведены кривые характеристической вязкости полимера в зависимости от времени полимеризации в присутствии различных количеств ПАТ. Из рисунка следует, что вязкость полимера после периода индукции быстро возрастает, достигает максимального значения и далее остается неизменной. Это явление можно объяснить, совместив кривые

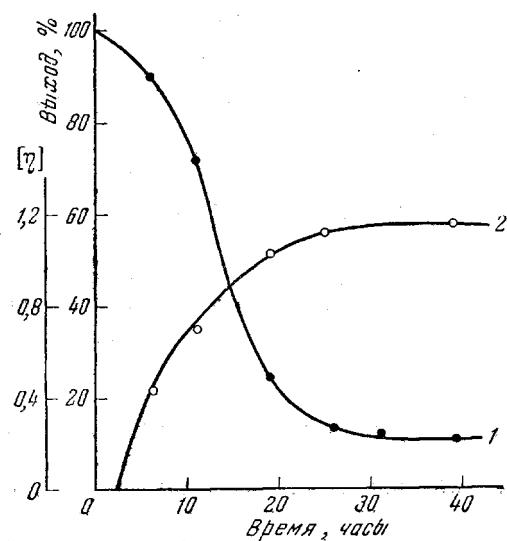


Рис. 3

Рис. 3. Полимеризация ϵ -капролактама при 250° в присутствии 2 мол. % ПАТ ($[\eta] = 0,30$):

1 — уменьшение концентрации мономера; 2 — изменение характеристической вязкости

Рис. 4. Полимеризация ϵ -капролактама в присутствии 2 мол. % ПАТ ($[\eta] = 0,30$) при:
1 — 235° ; 2 — 250° ; 3 — 265° ; 4 — 280°

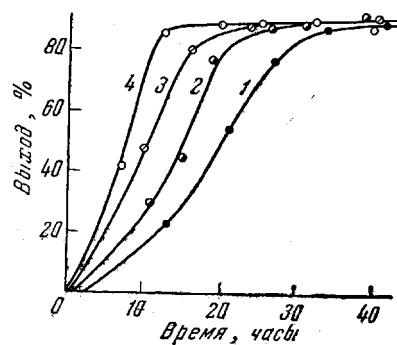


Рис. 4

изменения вязкости полимера с содержанием мономера в процессе полимеризации, приведенные на рис. 3. Если сравнить изменение вязкости полимера с уменьшением концентрации исходного мономера во времени, то легко заметить, что увеличение вязкости полимера прекращается одновременно с наступлением равновесия в системе полимер — мономер, в отличие от процесса гидролитической полимеризации или полимеризации ϵ -капролактама в присутствии аминокапроновой кислоты, где на определенной стадии реакции значительный рост цепи полимера происходит в результате реакции макромолекул друг с другом. Таким образом, ПАТ одновременно является инициатором и регулятором роста цепи макромолекул.

На рис. 4 и 5 соответственно показано влияние температуры на скорость полимеризации ϵ -капролактама и изменение характеристической вязкости поликарбоната в присутствии 2 мол. % ПАТ. С повышением температуры скорость полимеризации капролактама и молекулярный вес полимера увеличиваются с соблюдением закономерностей, указанных ранее.

На рис. 6 приведена зависимость характеристической вязкости и выхода блок-сополимера от вязкости ПАТ при 250° . Как видно из рисунка, между указанными величинами наблюдается линейная зависимость, причем с увеличением вязкости ПАТ выход полимера уменьшается, а характеристи-

тическая вязкость блок-сополимера увеличивается. Такая зависимость объясняется следующим образом: с увеличением коэффициента полимеризации ПАТ количество концевых гидразидных групп уменьшается, а это, как было показано выше, соответственно приводит к увеличению молекулярного веса полимера и уменьшению его выхода.

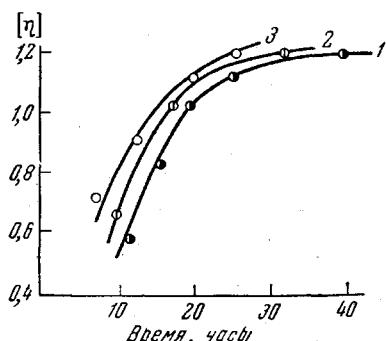


Рис. 5

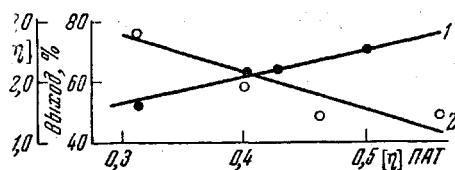


Рис. 6

Рис. 5. Изменение характеристической вязкости в процессе полимеризации ϵ -капролактама в присутствии 2 мол.% ПАТ ($[\eta] = 0,30$) при:

1 — 250°, 2 — 265°, 3 — 280°

Рис. 6. Изменение характеристической вязкости (1) и выхода (2) полимера в зависимости от вязкости ПАТ (1 мол.%) (продолжительность полимеризации 24 часа при 250°)

Выводы

Изучен процесс полимеризации ϵ -капролактама в присутствии 0,5—20 мол.% полиоктаметиленаминотриазола-1,2,4 (ПАТ) при 235, 250, 265 и 280°. Показано, что при полимеризации капролактама в начальный промежуток времени наблюдается период индукции, причем применяемый ПАТ одновременно является инициатором и регулятором роста цепи макромолекул. Установлено, что выход и характеристическая вязкость сополимера зависят от коэффициента полимеризации ПАТ.

Институт химии полимеров и мономеров
АН УССР

Поступила в редакцию
11 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Уэда, Х. Миками, Японск. пат., 4791, 1961; РЖХим, 4П539, 1962.
2. M. Tsuruta, F. Kobayashi, K. Matsuya, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 62, 1089, A70, 1959.
3. I. Iwakura, M. Nakajima, E. Kitani, Makromolek. Chem., 44—46, 408, 1961.
4. А. П. Греков, С. А. Малютенко, К. А. Корнев, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Изд. АН УССР, 1964.
5. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, К. А. Корнев, Пласт. массы, 1964, № 8, 50.
6. T. Majury, J. Polymer Sci., 31, 383, 1958.

POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM IN THE PRESENCE OF POLYOCTAMETHYLENAMINO-1, 2, 4-TRIAZOLE

A. P. Grekov, S. A. Sukhorukova, K. A. Kornev

Summary

The polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various amounts of polyoctamethyleneamino-1,2,4-triazole relative to its polymerization coefficient has been investigated over the temperature range 235—280°. Initiator of ϵ -caprolactam polymerization is apparently only the hydrazide end groups of polyaminotriazole, which explains why the yield and intrinsic viscosity of the copolymer depend on the polymerization coefficient of polyaminotriazole. Simultaneously, polyaminotriazole is a regulator of growth of the polymer macromolecular chains.