

УДК 541.64+678.675

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНОГО АКТИВАТОРА  
ДЛЯ СИНТЕЗА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ**

*B. V. Коршак, T. M. Фрунзе, B. B. Курашев,  
P. B. Шлейфман, L. B. Данилевская*

Метод анионной низкотемпературной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, разработанный Вихтерле с сотрудниками, в последние годы привлекает большое внимание исследователей [1—4].

Ранее [5, 6] нами была исследована анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама (КЛ), где в качестве активаторов использовались  $N,N'$ -ацил-бис-лактамы, в частности  $N,N'$ -изофталоил- и  $N,N'$ -терефталоил-бис-капролактам,  $N,N'$ -изофталоил-бис-шиперидон и другие.

Соединения такого рода оказались эффективными активаторами процесса и позволили регулировать величину молекулярного веса полиамидов в широком интервале (20 000—70 000). Молекулярные веса полиамидов, образующихся в процессе полимеризации с использованием в качестве активаторов  $N,N'$ -ацил-бис-лактамов, значительно выше молекулярных весов полиамидов, полученных в присутствии монофункциональных активаторов этого типа ( $N$ -ациллактамов).

Очевидно, рост полимерной цепи, активируемой  $N,N'$ -ацил-бис-лактамами, происходит в двух направлениях, в отличие от системы с  $N$ -ациллактамом.

Соответственно можно предположить, что в присутствии трифункциональных активаторов типа  $N,N',N''$ -ацил-тер-лактамов рост полимерной цепи будет происходить в трех направлениях, а в присутствии четырехфункциональных активаторов — в четырех направлениях и т. д.

Очевидно, применение в качестве активаторов анионной полимеризации КЛ соединений с числом функциональных групп больше двух должно приводить к получению полиамидов разветвленного строения, причем степень разветвления будет возрастать с увеличением функциональности активатора. Разветвленное строение должно сказываться на физико-механических свойствах получаемых полимеров.

Целью настоящей работы являлся синтез трифункционального соединения —  $N,N',N''$ -тримезиноил-тер-капролактама (ТМКЛ), использование его в качестве активатора анионной полимеризации КЛ и изучение некоторых свойств получаемых полиамидов [7].

Полимеризацию КЛ проводили в присутствии каталитической системы, состоящей из катализатора (натрий-капролактама ( $Na\text{-}KL$ )) и активатора (ТМКЛ), взятых в эквивалентном соотношении. В некоторых случаях в качестве активатора применялась смесь ТМКЛ с  $N$ -ацетилкапролактамом. Полученные полимеры представляют собой монолитные блоки желтовато-красного цвета, причем интенсивность окраски их увеличивается с увеличением содержания активатора. Все полиамиды, полученные в присутствии ТМКЛ, являются нерастворимыми веществами. Они не растворя-

Таблица 1

## Содержание нерастворимой фракции в полиамидах, полученных в присутствии трифункционального активатора

		Содержание остаточного мономера, вес. %	Содержание нерастворимой фракции, вес. %			
			до кипячения в воде	после 10-часового кипячения в воде		
Концентрация катализитической системы, мол. %			в муравьиной кислоте	в муравьиной кислоте	в крезоле	
Na-KJL	TMKL					
0,35	0,12	5,2	68,0	1,2	4,2	
0,45	0,15	5,8	70,3	5,3	4,7	
0,60	0,20	6,6	79,7	12,0	16,0	
1,05	0,35	7,1	77,5	74,0	77,9	
1,50	0,50	5,3	--	75,7	78,0	
2,10	0,70	--	82,1	78,0	--	

ряются в таких полярных растворителях, как крезол, муравьиная и серная кислоты даже при таких концентрациях, как 0,005 вес. % и ниже.

В табл. 1 и на рис. 1 представлено количество нерастворимой фракции синтезированных полимеров при растворении в крезоле и муравьиной кислоте.

Содержание нерастворимой фракции определяли как в исходных полимерах, так и после их кипячения в дистиллированной воде в течение 10 час.

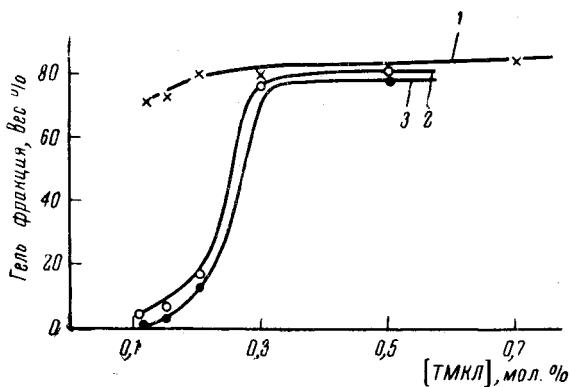


Рис. 1. Зависимость содержания нерастворимой фракции разветвленных полиамидов от концентрации трифункционального активатора (TMKL):

1 — исходные полимеры, растворитель — муравьиная кислота; 2 — те же полимеры после кипячения в дистиллированной воде в течение 10 час., растворитель — муравьиная кислота; 3 — те же полимеры после кипячения в дистиллированной воде в течение 10 час., растворитель — крезол.

Результаты показывают, что в полиамидах, полученных в присутствии TMKL, нерастворимая фракция составляет 70—80 вес. %, причем с увеличением содержания катализитической системы количество нерастворимой фракции несколько возрастает. Кипячение полимеров в дистиллированной воде приводит к уменьшению содержания нерастворимой фракции во всех рассматриваемых случаях. При этом полимеры, полученные при небольших концентрациях каталитической системы, становятся почти полностью растворимыми, в то время как остальные сохраняют 70% и более нерастворимой части.

Наличие нерастворимой фракции и отсутствие плавления у рассматри-

ваемых полиамидов дают основания полагать, что в процессе анионной полимеризации КЛ в присутствии трифункционального активатора наряду с реакциями, приводящими к образованию полимеров разветвленного строения, протекают побочные реакции, приводящие к спшиванию макромолекул.

Наличие спшивок в разветвленных полиамидах подтверждается данными термомеханического исследования (рис. 2). На рис. 2 приведены термо-механические кривые полиамидов разветвленного строения до и после их кипячения в дистиллированной воде в течение 10 час.

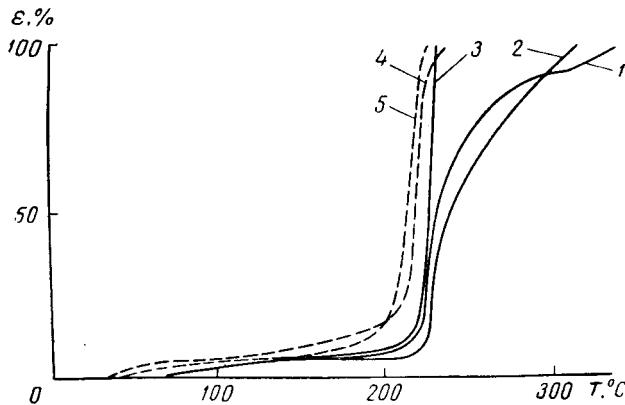


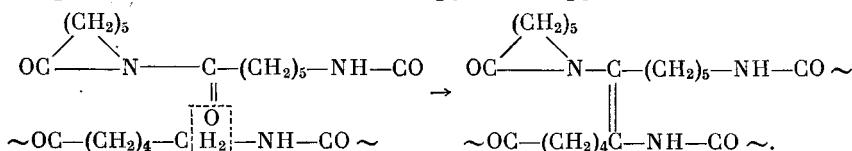
Рис. 2. Термомеханические кривые полиамидов, полученных в присутствии моно- и трифункциональных активаторов:

1 — разветвленный полиамид ( $[Na\text{-КЛ}] = 1,5 \text{ мол. \%}$ ,  $[TMK\text{Л}] = 0,5 \text{ мол. \%}$ ) до кипячения в воде; 2 — разветвленный полиамид ( $[Na\text{-КЛ}] = 0,6 \text{ мол. \%}$ ,  $[TMK\text{Л}] = 0,2 \text{ мол. \%}$ ) до кипячения в воде; 3 — линейный полиамид ( $[Na\text{-КЛ}] = 0,3 \text{ мол. \%}$ ,  $[A\text{ц-КЛ}] = 0,3 \text{ мол. \%}$ ); 4 — разветвленный полиамид ( $[Na\text{-КЛ}] = 1,5 \text{ мол. \%}$ ,  $[TMK\text{Л}] = 0,5 \text{ мол. \%}$ ) после кипячения в воде в течение 10 час.; 5 — разветвленный полиамид ( $[Na\text{-КЛ}] = 0,6 \text{ мол. \%}$ ,  $[TMK\text{Л}] = 0,2 \text{ мол. \%}$ ) после кипячения в воде в течение 10 час.

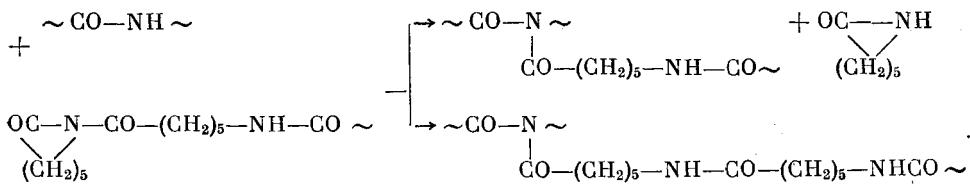
Из рисунка видно, что с использованием трифункционального активатора характер вязкого течения полимеров изменяется по сравнению с полиамидаами, полученными в присутствии монофункциональных активаторов; причем с увеличением концентрации трифункционального активатора деформация вязкого течения уменьшается. Кипячение рассматриваемых полиамидов в воде понижает температуру, при которой они полностью деформируются, примерно на  $100^\circ$  по сравнению с теми же полимерами, не подвергшимися кипячению. Разветвленные полиамиды по характеру вязкого течения приближаются к линейному полимеру. Эти факты хорошо согласуются с данными, приведенными в табл. 1 и на рис. 1, и подтверждают способность к гидролизу синтезированных разветвленных полиамидов.

Согласно существующим представлениям о механизме анионной полимеризации КЛ, трудно четко представить характер реакций, приводящих к образованию спшивок между макромолекулами полиамидов разветвленного строения.

Так, Вихтерле и Грегор [8] считают, что образование спшивок в подобных случаях может происходить в результате конденсации CO-групп одной макромолекулы с метиленовыми группами другой.



Однако появление в этом случае гидролитически устойчивой связи  $\text{C}=\text{C}$  заставляет предполагать, что наряду с данным механизмом спивание макромолекул разветвленного полиамида может происходить за счет реакций трансамидирования [9], которые приводят к образованию легко гидролизуемой имидной связи:



Этот механизм согласуется с приведенными выше данными о гидролизуемости полиамидов, получаемых в присутствии трифункционального активатора. Наличие подобных спивок можно предположить и в полиамидах,

получаемых в присутствии монофункциональных активаторов, однако в этом случае они проявляются менее заметно, чем в случае полиамидов разветвленного строения, где скорее можно ожидать образования спицых полимеров. Синтезированные полиамиды были исследованы методом дифференциального термогравиметрического анализа.

На рис. 3 приведены термограммы образцов полиамидов, полученных в присутствии  $\text{N}$ -ацетилкапролактама (Ап-КЛ) (кривые 1 и 2) и ТМКЛ (кривые 1' и 2'). Дифференциальные кривые обеих термограмм указывают на значительный тепловой эффект в области  $210-220^\circ$ , что, очевидно, соответствует плавлению кристаллической фазы полиамида. Второй пик на дифференциальных кривых находится в области  $450-475^\circ$  и соответствует интенсивному разложению полимеров.

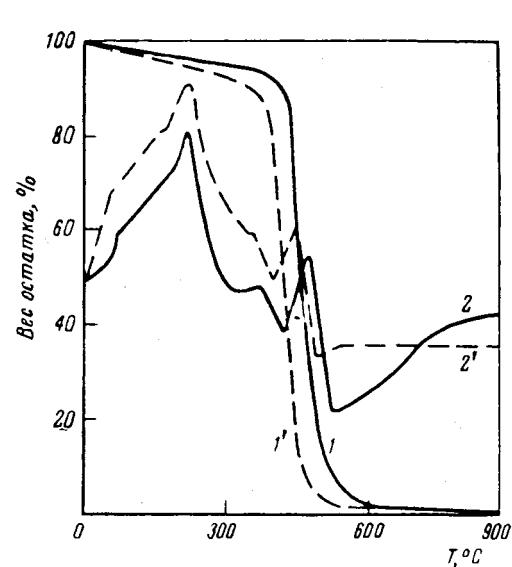


Рис. 3. Термограммы полиамидов, полученных в присутствии монофункционального и трифункционального активаторов:

1 и 2 — монофункциональный активатор, 1' и 2' — трифункциональный активатор; 1, 1' — потеря веса, 2, 2' — дифференциальная кривая

меров с выделением летучих продуктов, что согласуется с кривыми потери веса. Из аналогичного характера дифференциальных кривых линейного и разветвленного полиамидов можно сделать заключение о кристаллическом строении обоих образцов, что также подтверждается рентгеноструктурным анализом.

В табл. 2 и на рис. 4 приводятся физико-механические характеристики образцов разветвленных полиамидов (капролита Р), полученных при различных концентрациях каталитической системы. Из приведенных данных видно, что капролит Р более эластичен, чем линейный полiamид, полученный в тех же условиях, о чем свидетельствует значительное уменьшение модуля упругости при изгибе, увеличение ударной вязкости и некоторое понижение твердости.

Надо отметить, что, применяя в качестве активаторов анионной полимеризации соединения ряда:  $\text{N}$ -ациллактамы,  $\text{N},\text{N}'$ -ацил-бис-лактамы,

*N,N',N''*-ацил-тер-лактамы, можно получать полиамиды с заранее заданными свойствами от жестких с модулем упругости при изгибе 30 000 кГ/см<sup>2</sup> и ударной прочностью 100—160 кГсм/см<sup>2</sup> до эластичных с модулем упругости при изгибе 10 000—2500 кГ/см<sup>2</sup> и ударной прочностью 500 кГсм/см<sup>2</sup> и выше.

### Экспериментальная часть

**Синтез N'N'N''-тримезиноил-тер-капролактама.** Тримезиновую кислоту в четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и двумя обратными холодильниками, загружают 110 г мезителена (т. кип. 158—160°), 400 мл пиридина, 10 мл воды и 40 г перманганата калия. Реакционную смесь нагревают на глицериновой бане при 95—100°. Через определенные промежутки времени в колбу небольшими порциями (во избежании бурной реакции) добавляют тонко измельченный перманганат калия. Общее количество перманганата калия, введенного в реакцию, составляет 900 г. По мере проведения реакций в колбу приливают дистиллированную воду для придания реакционной смеси кашицеобразной консистенции. Время проведения реакции 8—10 час. По окончании окисления мезителена реакционную массу охлаждают и фильтруют. Осадок промывают горячей водой. Тримезиновую кислоту выделяют из фильтрата добавлением соляной кислоты до кислой реакции. Выпавшую кислоту отфильтровывают, промывают на фильтре ледяной водой и высушивают при 100—110°. Выход кислоты с т. пл. 360° (с разлож.) составляет 60—70% от теоретич.

Хлорангидрид тримезиновой кислоты получают по известной методике [10] с выходом 56% от теоретич. Число омыления: найдено — 896, 903 мг NaOH/g, вычислено — 904 мг NaOH/g.

*N,N',N''*-Тримезиноил-тер-капролактам (TMKL). В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 40 г предварительно высущенного KJ и 240 мл абсолютного бензола. После растворения KJ к раствору при температуре 10° и интенсивном перемешивании прикрепывают в течение 0,5—1 часа раствор 30 г хлорангидрида тримезиновой кислоты в 88 мл абсолютного бензола. После прикрепывания 1/2—1/3 раствора к реакционной смеси постепенно приливают 48 мл триэтиламина (т. кип. 89—90°) для связывания выпадающегося HCl. Сразу же выпадает осадок солянокислого триэтиламина. По окончании прикрепывания реакционную смесь нагревают в течение 2 час. при 80—85° и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают и несколько раз промывают бензолом. Бензольный фильтрат упаривают на 1/3 и после 2—3 час. отстаивания отфильтровывают выпавший в осадок

Таблица 2

Физико-механические свойства капролита Р						Уп. линейный износ, м./м. пути (Р = 1 кН/см <sup>2</sup> )			
Концентрация катализитической системы, мол. %		Содержание мономера, вес. %	Предел прочности при изгибе, кН/м <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, кН/см <sup>2</sup>	Удельная ударная вязкость, кГ см/см <sup>2</sup>	Модуль упругости при изгибе, кН/см <sup>2</sup>	Твердость по Брунелло, кГ/мм <sup>2</sup>	Теплостойкость по Вика, °С	Водопоглощение за 3 часа при комнатной температуре, вес. %
Na-KJ	Ац-KJ	TMKL							
0,3	0,3	—	1,5—3,5	1200—1400	1000—1200	100—160	30 000	21—25	230
0,35	—	0,12	4,0—5,0	1100—1350	900—1100	530	20 000	17—25	230
0,45	—	0,15	4,5—5,5	1100—1350	900—1100	Не ломается	11 000	16—22	228
0,60	—	0,20	5,0—6,0	1100—1350	900—1100	330	15 800	16—20	226
1,50	—	0,50	5,0—5,5	1260—1300	—	—	—	15—19	190
0,40	—	0,20	5,0—5,5	1100—1300	900—1050	450	12 700	15—20	220
0,20	—	—	13—15	300—350	230—300	Не ломается	2 500	6,0—7,0	—

ТМКЛ. Осадок на фильтре промывают холодным бензолом и серным эфиром и сушат при 100°. Дважды перекристаллизованный из бензола продукт имеет т. пл. 156,5—157,5°. Выход — 50—70% от теоретич.

Найдено, %: C 65,23; 65,50; H 6,79; 6,86; N 8,82; 8,68.  
 $C_{27}H_{33}N_3O_6$ . Вычислено, %: C 65,44; H 6,71; N 8,48.

Полимеризация КЛ в присутствии ТМКЛ. Предварительно высушенный КЛ расплавляют в токе азота в трехгорлой колбе с мешалкой и нагревают до 95—100°. При этой температуре загружают расчетное количество металлического натрия в виде колиброванной проволоки, которую хранят под слоем абсолютного петролейного эфира. К полученному раствору Na-KL при 130—140° и интенсивном перемешивании добавляют необходимое количество ТМКЛ. Реакционную смесь пере-

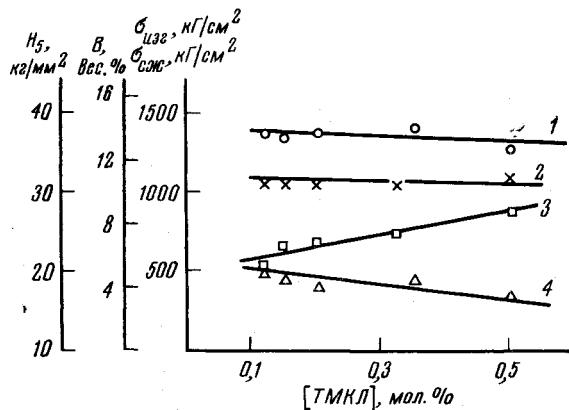


Рис. 4. Зависимость физико-механических свойств капролита Р от концентрации трифункционального активатора (ТМКЛ):

1 — предел прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ), 2 — предел прочности при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ), 3 — водопоглощение ( $B$ ), 4 — твердость ( $H_5$ )

мешивают в течение 1,0—1,5 мин., выливают в форму, предварительно нагретую до 160—170°, и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. За это время осуществляется полная полимеризация КЛ.

Определение нерастворимой фракции. 0,2 г полимера (в виде стружки) помещают в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 50 мл муравьиной кислоты или 100 мл крезола и оставляют на 24 часа при периодическом встряхивании. Затем полимер отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают до нейтральной реакции и сушат при 100—110° до постоянного веса.

### Выводы

- Синтезирован  $N,N',N''$ - trimезиноил-тер-капролактам.
- Показано, что  $N,N',N''$ - trimезиноил-тер-капролактам является эффективным активатором анионной полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама, позволяющим получать нерастворимые и неплавкие полимеры.
- Изучены физико-механические характеристики полученных полиамидов и найдено, что они являются более эластичными и обладают значительно большей ударной прочностью, чем линейные полиамиды, полученные в присутствии монофункциональных активаторов.
- Показано, что использование трифункционального активатора в реакции анионной полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама приводит к образованию полиамидов разветвленного и спирального строения.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Wichterle, Makromolek. Chem., **35**, 174, 1960.
2. I. Kralicek, J. Sebenda, Z. Zadak, O. Wichterle, Chem. Průmysl, **11**, 377, 1961.
3. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андион, Машиностроитель, **10**, 31, 1962.
4. Н. И. Антропова, К. Н. Власова, Г. И. Павлова, А. В. Самохвалова, А. В. Шарова, Пласт. массы, 1961, № 7, 17.
5. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андион, авт. свид. № 160312, 1963; Бюл. изобретений, 1964, № 3, 53.
6. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андион, Сб. Гетероценные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 24.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. А. Сергеев, В. В. Курашов, авт. свид № 168017, 1963; Бюл. изобретений, 1965, № 3, 63.
8. O. Wichterle, V. Gregor, J. Polymer Sci., **34**, 309, 1959.
9. O. Wichterle, J. Sebenda, J. Kralicek, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.
10. W. Ried, F. J. Königstein, Chem. Ber., **92**, 2532, 1959.

---

## USAGE OF TRIFUNKTIONAL ACTIVATOR FOR THE BRANCHED POLYAMIDES SYNTHESIS

*V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashev, R. B. Shleyfman,  
L. B. Danilevskaya*

### Summary

It was synthesized N, N', N"-trimesinoyl-ter-caprolactame the effective activator of anionic ε-caprolactame polymerization resulte in insoluble polymers. The physico-mechanical properties of the polyamides prepared were studied showing that they have higher elasticity and impact strength than linear polyamides prepared in presence of monofunktional activators. Usage of the trifunktional activator results in formation of branched and crosslinked polyamided.