

УДК 66.095.26:678.675

**АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
В ПРИСУТСТВИИ ИЗОЦИАНАТОВ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ**

*Мухаммед Абдельмонейм Эль Азмири, В. В. Коршак,
В. А. Сергеев, З. Ф. Сайкина*

В настоящее время различные соединения, содержащие N-ацилимиидные группы, рекомендованы в качестве активаторов анионной полимеризации ϵ -капролактама и среди них наиболее широкое применение получил N-ацетилкапролактам [1—3].

Нам казалось целесообразным изучить полимеризацию ϵ -капролактама в присутствии изоцианатов в качестве активаторов полимеризации и исследовать свойства образующихся при этом полимеров. Кроме того, казалось также интересным сравнить активность N-карбамидных групп в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама с активностью N-ацилимиидных групп. О возможности использования изоцианатов в качестве активаторов процесса анионной полимеризации имеются лишь патентные данные [4].

Нами в качестве активаторов полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) были использованы гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), фенилендиизоци-

Таблица 1

Полимеризация КЛ в присутствии различных динизоцианатов и при различных температурах

Опыт, №	Концентрация катализатора и активатора в системе, мол. %	Начальная температура полимеризации, °C	Время помутнения, сек.	Выход полимера, %	Растворимость в трикрезоле, %	η_{pr}
1	0,15 ГМДИ и 0,3 На-соль КЛ	134	390	96,44	Неполностью	—
2	0,15 ТДИ и 0,3 На-соль КЛ	134	690	96,3	Неполностью	—
3	0,15 ГМДИ и 0,3 На-соль КЛ	174	210	93,5	36,6	8,86 *
4	0,15 ГМДИ и 0,3 На-соль КЛ	154	330	95,3	50,0	—
5	0,15 ГМДИ и 0,3 На-соль КЛ	134	390	96,6	70,0	11,88 *
6	0,2 ГМДИ и 0,4 На-соль КЛ	134	330	95,84	Неполностью	—
7	0,25 ГМДИ и 0,50 На-соль КЛ	134	210	95,86	Полностью	10,12
8	0,30 ГМДИ и 0,60 На-соль КЛ	134	150	95,80	То же	8,42
9	0,35 ГМДИ и 0,70 На-соль КЛ	134	60	95,80	» »	4,33

* Приведенную вязкость растворимой части полимера определяли в трикрезоле.

Таблица 2

Полимеризация КЛ в присутствии ГМДИ и Na-соли КЛ при 134°

Опыт, №	Na-соль КЛ, мол. %	ГМДИ, мол. %	Время помутнения, сек.	Выход полимера, %	Растворимость в трикрезоле, %	$\eta_{\text{пр}}$
1	0,30	0,15	390	96,6	70	11,88
2	0,30	0,20	270	96,11	Неполностью	—
3	0,30	0,25	200	95,94	66,6	7,14
4	0,30	0,30	180	95,6	Неполностью	—
5	0,30	0,40	170	95,46	58,4	9,69
6	0,30	0,60	90	81,9	Полностью	2,5
7	0,30	0,90	60	68,9	То же	1,58
8	0,30	1,2	Блока нет	49,1	» »	0,70
9	0,60	0,15	210	83	Неполностью	—
10	0,90	0,15	Блока нет	8,9	Полностью	1,33
11	1,2	0,15	То же	3,9	То же	0,7

анат (ФДИ), 2,4-толуилидендиизоцианат (ТДИ), фенилизоцианат (ФИ), N,N'-тексаметилендикарбамид-бис-ε-капролактам (ГМКЛ) и фенилкарбамид-ε-капролактам (ФККЛ).

В табл. 1 приведены условия и результаты опытов по полимеризации КЛ в присутствии диизоцианатов и Na-соли КЛ, а в табл. 2 — результаты опытов по полимеризации КЛ в присутствии различных количеств ГМДИ и Na-соли КЛ при 134°.

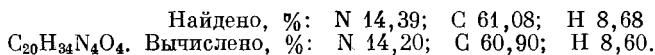
Как видно из табл. 1, при полимеризации КЛ в присутствии различных диизоцианатов образование поли-ε-капроамида (ПКА) происходит с хорошими выходами. Выход полимера увеличивается с понижением начальной температуры полимеризации от 174 до 134° (см. опыты 3, 4, 5).

Интересной особенностью процесса анионной полимеризации КЛ в присутствии диизоцианатов является образование нерастворимого полимера, количество которого возрастает с повышением начальной температуры полимеризации. Однако увеличение концентрации катализатора и активатора приводит к получению растворимых полимеров (см. табл. 2).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что на процесс полимеризации оказывает влияние не только количество катализатора, а также их соотношение. Например, увеличение количества ГМДИ по отношению к количеству Na-соли КЛ (и наоборот) приводит к уменьшению выхода и получению растворимых полимеров (см. табл. 2, опыты 9—11).

Образование нерастворимых полимеров при применении диизоцианатов в качестве активаторов анионной полимеризации КЛ, естественно, обусловлено реакциями, приводящими к спшивке макромолекул. По-видимому, спшивки возникают при взаимодействии изоционатных групп с ПКА или при реакциях переацилирования. С целью выяснения этого нами была изучена полимеризация КЛ в присутствии ФККЛ и ГМКЛ.

ГМКЛ получали реакцией КЛ с ГМДИ. После перекристаллизации из этилового спирта продукт имел т. пл. 78—80° и следующий элементарный состав:



В табл. 3 приведены результаты опытов по полимеризации КЛ в присутствии ГМКЛ, а в табл. 4 — в присутствии смеси ГМКЛ и ФККЛ в качестве активаторов.

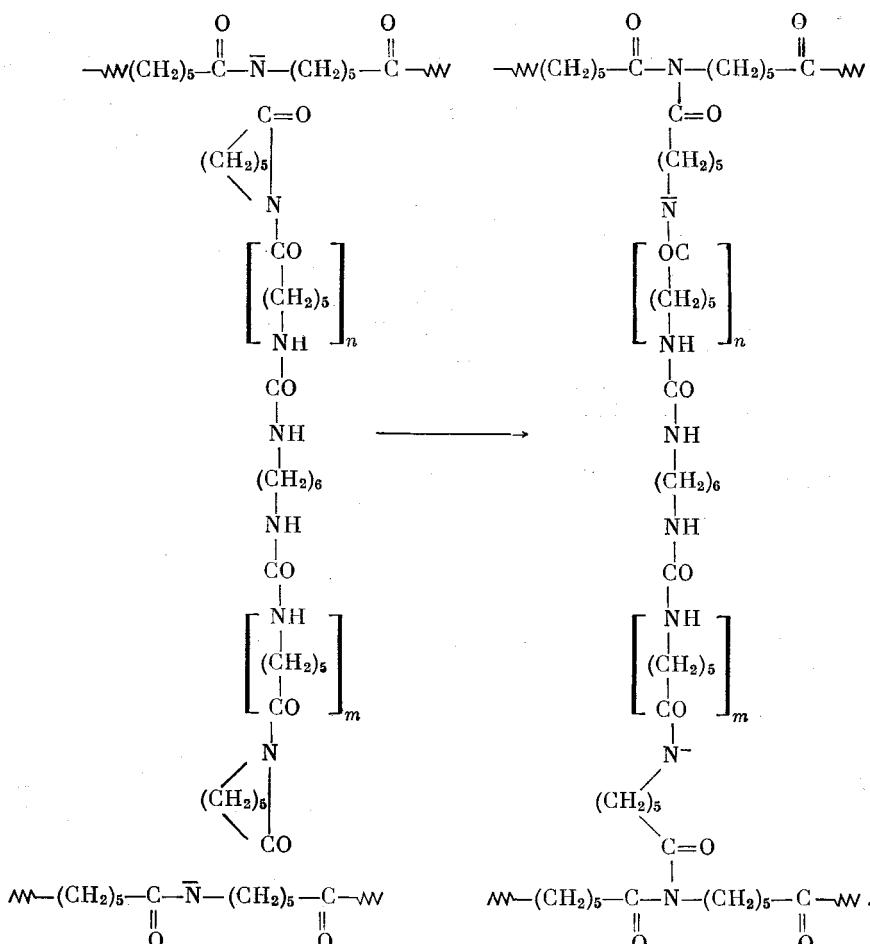
Как видно из табл. 3 и 4, ФККЛ и ГМКЛ являются эффективными активаторами полимеризации КЛ, а особенности полимеризации аналогичны полимеризации в присутствии диизоцианатов (см. табл. 1 и 2). Эти данные показывают, что при анионной полимеризации КЛ в присутствии изоционатов соответствующие карбамидные производные КЛ в полной мере можно рассматривать в качестве активаторов процесса и за образование

Таблица 3

Полимеризация КЛ в присутствии ГМКЛ при 134°
(Концентрация катализатора (Na-соль КЛ) 0,3 мол. %)

ГМКЛ, мол. %	Время помут- нения, сек.	Выход полимера, %	Раствори- мость в трикрезо- ле, %	$\eta_{\text{пр}}$
0,15	390	97	Неполностью	—
0,30	170	96,2	То же	—
0,60	140	93,26	Полностью	3,7
0,80	140	83,4	То же	2,03

спицких полимеров при применении бифункциональных активаторов ответственна реакция переацилирования. В случае применения ГМКЛ этот процесс можно представить следующим образом:



На рис. 1 и 2 и в табл. 5 приведены результаты термогравиметрических испытаний полимеров, полученных путем анионной полимеризации КЛ в присутствии ГМДИ в качестве активатора. Образцы полимеров обладают различной растворимостью в трикрезоле и, следовательно, имеют различную степень спицки. Потери веса полимеров определяли на термогравиметрической установке при повышении температуры до 500° в течение 45 мин.

Как видно из табл. 5, температура, при которой наблюдается наиболее интенсивное разложение полимеров, зависит от частоты спшивки и с их увеличением возрастает от 375 до 432°. Однако все исследуемые полимеры

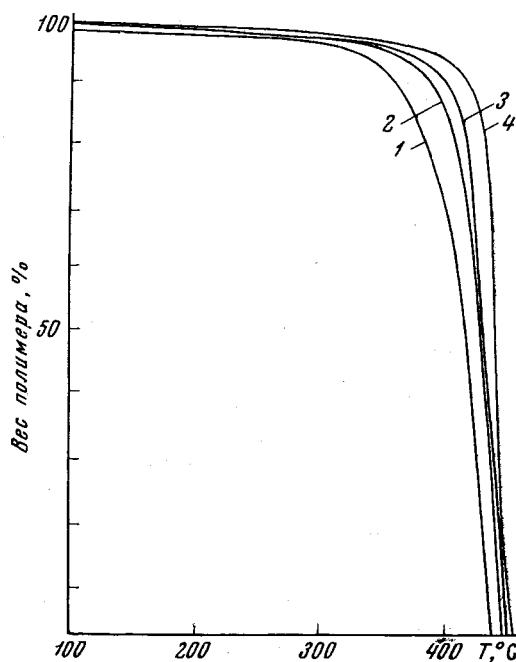


Рис. 1. Потери веса полимеров в зависимости от их растворимости в трикрезоле:

1 — полностью растворимый; 2 — растворимый на 70%;
3 — растворимый на 58%; 4 — растворимый на 36%

подвергаются разложению без остатка при достижении 450—480° (см. рис. 1). Это указывает на то, что в процессе спшивки за счет реакций переконденсации не происходит образования более прочных связей и частота спшивки относительно мала. Эти данные подтверждаются также результатами термомеханических испытаний полимеров, приведенных на

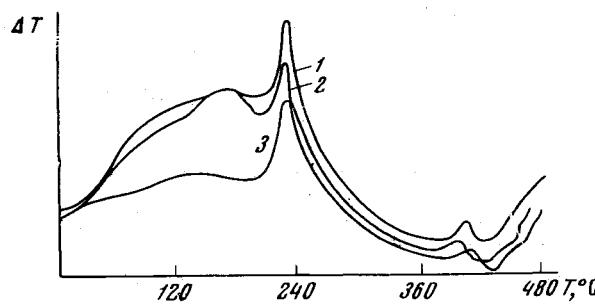


Рис. 2

Рис. 2. Термовые эффекты при термообработке полимеров в зависимости от растворимости в трикрезоле:

1 — полностью растворимый; 2 — растворимый на 70%; 3 — растворимый на 58%

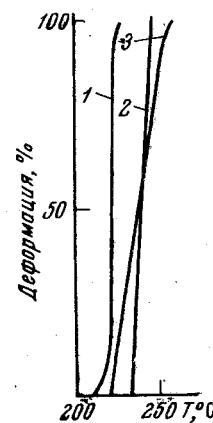


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров в зависимости от растворимости в трикрезоле:

1 — полностью растворимый; 2 — растворимый на 70%; 3 — растворимый на 58%

Таблица 4

Полимеризация КЛ в присутствии смешанного активатора ГМКЛ и ФККЛ при 134°
 (Концентрация катализатора (На-соль КЛ) 0,3 мол. %)

ГМКЛ, мол. %	ФККЛ, мол. %	Время помут- нения, сек.	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$
0,15	0,00	390	96,6	Неполностью растворим
0,125	0,05	390	97,0	То же
0,100	0,10	390	96,9	7,19
0,075	0,15	570	96,5	5,34
0,05	0,20	660	96,7	5,4
0,025	0,25	660	96,7	4,8

рис. 3. Как видно из рис. 3, все полимеры размягчаются в близком интервале температур.

Как видно из рис. 2, на котором приведены тепловые эффекты, наблюдавшиеся при термообработке полимеров с различной степенью спшивки, с увеличением частоты спшивок величина теплового эффекта в температурной области 225°, обусловленная плавлением ПКА, уменьшается. Это указывает на то, что при увеличении степени спшивки ПКА происходит уменьшение степени его кристалличности. Полученные нами выше данные находятся в хорошем соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования полимеров, при помощи которого также было найдено

Таблица 5

Зависимость температуры интенсивного разложения от частоты спшивки

Концентрация катализитической системы		Начальная температура полимеризации, °C	Растворимость в трикрезоле, %	Температура интенсивного разложения, °C
ГМДИ, мол. %	На-соль КЛ			
0,35	0,7	134	Полная	375
0,15	0,3	134	70	400
0,40	0,3	134	58,4	417
0,15	0,3	174	36,5	432

Таблица 6

Физико-механические свойства капролита N *
 (Концентрация катализитической системы для капролита N — 0,15 ГМДИ — 0,3 АКЛ; для капролита — 0,3 ГМДИ : 0,3 АКЛ; время полимеризации 1,5 часа)

Название полимера	Температура полимеризации, °C	Предел прочности при сжатии, кГ/см ²	Удельная ударная вязкость, кДж/см ³
Капролит N *	140—180	1038,5	—
То же	130—150	1022,0	156,3
» »	130—150	1018,0	153,7
» »	140	1054,8	130,2
» »	140	—	135,2
» »	140	1126,0	141,1
Капролит С	180	1210	75—100
Капролит В	—	700—800	140—170

* Капролит N — ПКА, полученный низкотемпературной полимеризацией КЛ в присутствии ГМДИ в качестве активатора.

уменьшение степени кристалличности с увеличением степени спиртости ПКА.

В табл. 6 приведены физико-механические свойства образцов ПКА, полученного в присутствии ГМДИ в качестве активатора. В этой же таблице, для сравнения, приведены свойства капролита, полученного в присутствии N-ацетил- ϵ -капролактама (АКЛ) в качестве активатора, и свойства литьевого капрона.

Как видно из табл. 6, предел прочности при сжатии полученных нами образцов того же порядка, что и у капролита. Однако при применении изоцианатов в качестве активатора полимеризации КЛ получают образцы, имеющие более высокую прочность на удар, которая приближается к прочности литьевого капрона.

Выходы

1. Изучена анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии гексаметилендиизоцианата, 2,4-толуилендиизоцианата, фенилендиизоцианата, N,N'-гексаметилендикарбамид-бис-капролактама, фенилкарбамид- ϵ -капролактама в качестве активаторов.

2. Показано, что изоцианаты являются эффективными активаторами анионной полимеризации ϵ -капролактама.

3. Исследованы физико-механические, термогравиметрические и термомеханические свойства полимеров.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Вихтерле, Я. Шебенда, Я. Краличек, Химия и технология полимеров, 1961, № 7, 39.
2. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андион, Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения», изд. «Наука», 1964, стр. 24.
3. I. Sebenda, I. Kraliček, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 23, 766, 1958.
4. T. M. Buttev, R. M. Nedwick, E. H. Motrus, Пат. США 3028369, 1962; Chem. Abstrs., 57, 2433, 1962; Англ. пат. 842576, 1960; Chem. Abstrs., 55, 5028, 1961.

ANIONIC ϵ -CAPROLACTAM POLYMERIZATION IN PRESENCE OF ISOCYANATES AS ACTIVATORS

*Muhammed AbdelMoneim El Azmirlie, V. V. Korshak,
V. A. Sergeev, Z. F. Saikina*

Summary

The effect of hexamethylenediisocyanate, phenylendiisocyanate, 2,4-toluilediisocyanate, phenylisocyanate, N,N'-hexamethylenediacarbamide-bis- ϵ -caprolactame and phenylcarbamide- ϵ -caprolactam on anionic polymerization of ϵ -caprolactam has been studied. The isocyanates and their reaction products with caprolactame are the effective polymerization activators. At using bifunctional diisocyanates or N,N'-dicarbamide derivatives of caprolactam crosslinked polymers are formed. The reasons of their rising and thermomechanical and thermogravimetical behaviour are discussed.