

УДК 66.095.26:678.675

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ϵ -КАПРОЛАКТАМА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*Мухаммед Абдельмонейм Эль Аэмирови, В. В. Коршак,
В. А. Сергеев*

Ранее нами [1, 2] были изучены особенности анионной полимеризации ϵ -капролактама в блоке при использовании N-ациллактама, N,N'-ацил-бислактама, моно- и диизоцианатов в качестве активаторов. При этом было найдено, что процесс полимеризации характеризуется ускорением во времени и такое ускорение нельзя объяснить только повышением температуры в ходе реакции.

В настоящей статье исследованы особенности анионной полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) в растворе в присутствии бифункциональных активаторов.

В табл. 1 и 2 приведены данные о полимеризации КЛ в декалине в присутствии гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в качестве активатора и натриевой соли КЛ в качестве катализатора, при 150 и 180°. Зависимость выхода и приведенной вязкости полученных полимеров от продолжительности реакции представлена на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Полимеризация КЛ в присутствии 2,0 мол. % Na-соли КЛ
и 1 мол. % ГМДИ в декалине при 180°
(Концентрация КЛ 25 вес. %)

Опыты, №	Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Растворимость в трикрезоле, %	Приведенная вязкость *
2	2	40,44	Полная	1,76
3	4	74,50	То же	3,14
4	6	85,20	*	5,30
5	8	86,25	Неполная	—
6	10	91,30	То же	—
7	15	91,40	79,5	4,52 **
8	30	91,40	79,5	4,52 **

* Здесь и далее вязкость определяли для 0,5%-ных растворов в трикрезоле.

** Вязкость растворимой части.

Из этих таблиц и рисунков видно, что полимеризация в растворе имеет много общего с полимеризацией в блоке [1, 2] в присутствии N-ациламидных или N-карбамидных соединений в качестве активаторов. Так, зависимость выхода от времени (см. табл. 1 и 2) характерна для процесса полимеризации, скорость которого на определенной стадии возрастает.

В табл. 3 приведены значения начальной и средней скоростей полимеризации, вычисленные на основании данных табл. 1 и 2.

Естественно, что при анионной полимеризации КЛ эффект самоускорения обусловлен увеличением катализитической активности системы. В рассматриваемом случае влияние разогрева системы на ускорение полимеризации следует вообще исключить, так как полимеризация в растворе создает хорошие условия для теплопередачи.

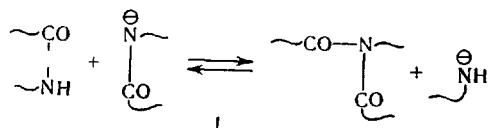
Таблица 2

**Полимеризация КЛ в присутствии 2,0 мол. %
Na-соли КЛ и 1 мол. % ГМДИ в декалине при 150°**
(Концентрация КЛ 25 вес. %)

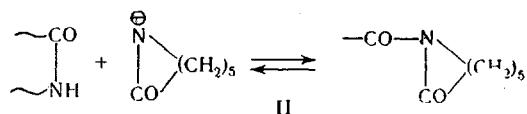
Время по- лимери- зации, мин.	Выход полимера, %	Приведен- ная вяз- кость	Время по- лимери- зации, мин.	Выход по- лимера, %	Приведен- ная вяз- кость
0	—	0,00	12	75,60	1,90
3	10,50	0,20	15	78,01	2,09
6	48,50	0,80	30	78,50	2,15
9	66,30	1,60	90	78,40	2,10

Тот факт, что и в растворе наблюдается ускорение процесса и образование спицых полимеров (см. табл. 1 оп. 5—8) при применении бифункционального активатора, указывает на протекание обменных реакций диспропорционирования и переацилирования.

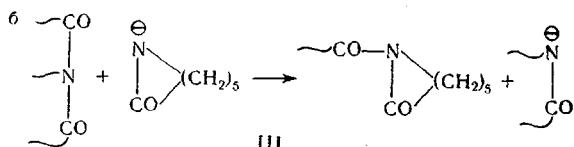
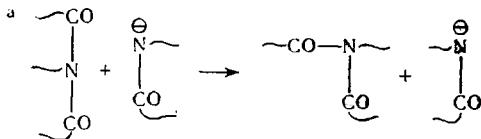
Реакция диспропорционирования может происходить между амидными группами и амидными анионами двух макромолекул



Вместо макроаниона в такой реакции может участвовать анион КЛ



Имидные группы



Реакция ацилирования может происходить между амидными группами двух макромолекул и концевыми имидными группами третьей

Таблица 3

Значения начальной и средней скоростей полимеризации

Концентрация катализитической системы, мол. %		Температура полимеризации, °C	Начальная скорость превращения, %/сек	Средняя скорость превращения, %/сек
Na-соль KJ	ГМДИ			
2,0	1,0	180	7,35	53,57
2,0	1,0	150	3,30	13,25

Таблица 4

Зависимость температуры интенсивного разложения от степени спирности полимера

Соотношение катализитической системы, мол. %		Температура полимеризации, °C	Растворимость в трикрезоле, %	Приведенная вязкость	Температура интенсивного разложения, °C
ГМДИ	Na-соль KJ				
1	2	180	79,5	4,52 *	400
1	2	170	87,5	4,12 *	385
1	2	150	Полная	2,10	370

* Вязкость растворимой части полимера.

макромолекулы:

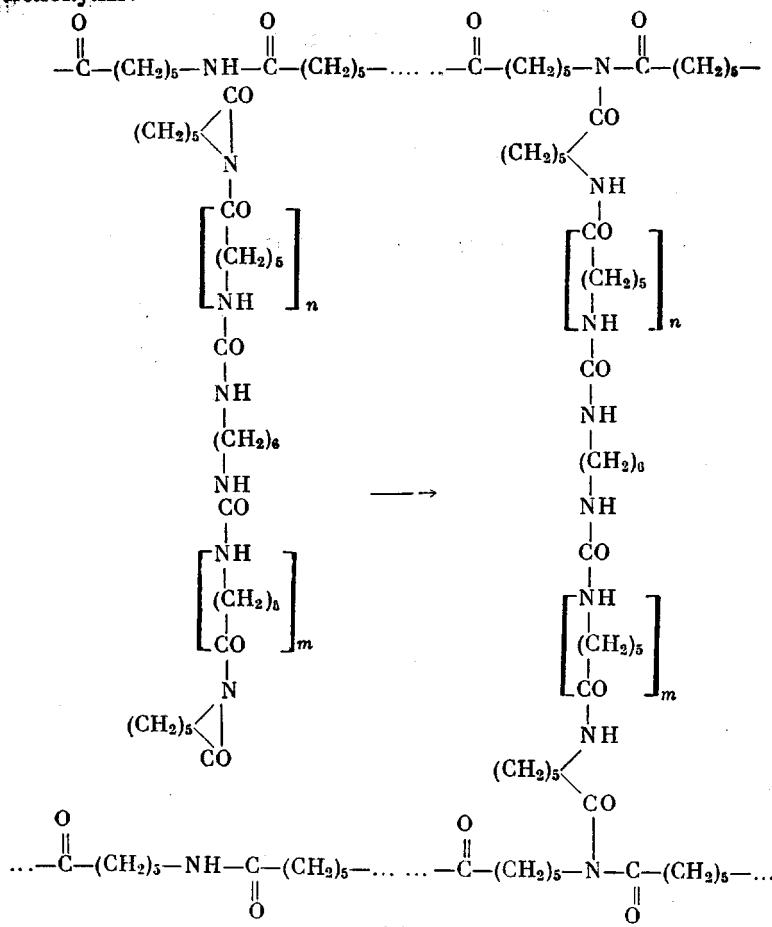


Таблица 5

Результаты опытов по сшиванию поли- ϵ -капроамида
 N,N' -изофталоил-бис- ϵ -капролактамом (I) и N,N' -гексаметилен-
дикарбамид-бис- ϵ -капролактамом (II)

Концентрация спивающего агента, вес. %		Полимер *	Время реакции, мин.	Выход полимера, %	Растворимость в трикрезоле, %
I	II				
—	1,00	A	30	99,8	74,5
—	2,00	A	30	98,6	69,5
4,00	—	A	30	99,1	56,5
7,00	—	A	30	99,9	39,1
—	100,00	A	30	99,7	24,5
—	1,00	B	30	99,7	43,0
—	1,00	B	60	99,3	41,9
4,30	—	B	30	99,7	29,9
4,30	—	B	60	99,8	28,7

* А — полимер, полученный в присутствии 0,3 мол. % N-ацетил- ϵ -капролактама и 0,3 мол. % Na-соли КЛ при начальной температуре 134°; Б — полимер, полученный в присутствии 0,15 мол. % изофталоил-бис- ϵ -капролактама и 0,3 мол. % Na-соли КЛ при начальной температуре 134°.

Полимеры А и Б до сшивания подвергали тщательной экстракции кипящей водой.

При увеличении концентрации активатора и катализатора или в присутствии большого избытка одного из них при полимеризации в растворе наблюдалось образование полностью растворимых полимеров и уменьшение молекулярного веса [4], что, очевидно, связано с многократным повторением в этих условиях обменных реакций I, II и III, приводящих к деструкции макромолекул и к разрушению спивок.

Как видно из табл. 1 и 2, с понижением температуры полимеризации получаются полностью рас-

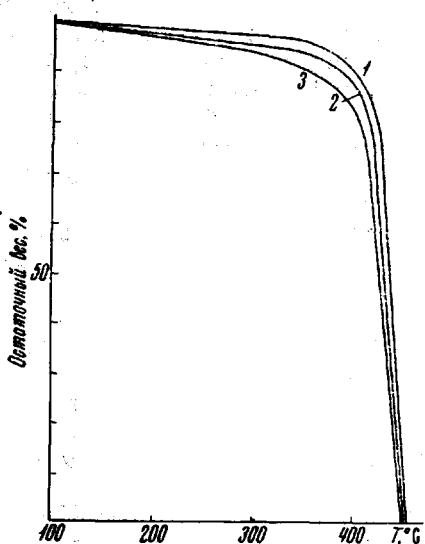


Рис. 1. Термогравиметрические кривые полимеров:

1 — полимер, содержащий 79,5%, 2 — 87,5% растворимой части в трикрезоле; 3 — полимер, полностью растворимый в трикрезоле

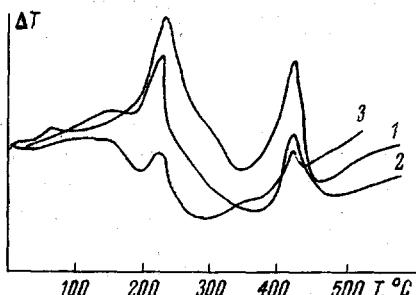


Рис. 2. Дифференциальные тепловые эффекты при термообработке полимеров, полученных в среде декалина в присутствии 1,0 мол. % ГМДИ и 2,0% Na-соли КЛ при различных температурах:

1 — 180, 2 — 170, 3 — 150°

творимые полимеры. Это можно объяснить тем, что с понижением температуры понижается интенсивность реакции ацилирования. Это находится в соответствии с результатами, полученными при проведении блочной полимеризации при различных температурах.

Было отмечено, что при использовании ГМДИ в качестве активатора получаются частично нерастворимые полимеры, причем количество нера-

творимой части в этих полимерах уменьшается с понижением начальной температуры полимеризации [3].

Танияма, Нагаока, Таката и Сайяма [5] проводили полимеризацию α -пирролидона в присутствии металлического калия в качестве катализатора и N,N'-адипиноил-бис- α -пирролидона в качестве активатора при 16°. Этими авторами не было отмечено образования нерастворимых полимеров. По-видимому, это объясняется тем, что при такой слишком низкой температуре роль реакций ацилирования незначительна.

На рис. 1 показана зависимость потери веса от температуры при термообработке полимеров в течение 60 ± 1 мин в среде аргона, полученных в декалине при различных температурах.

Как видно из рис. 1 и табл. 4, все полимеры разлагаются без остатка в довольно узком интервале температур, однако у сшитых полимеров температура, при которой наблюдается наиболее интенсивное разложение, немного выше, чем у полимеров, полностью растворимых.

Как видно из рис. 2, на котором приведены тепловые эффекты, наблюдающиеся при термообработке полимеров, тепловой эффект в области 220°, очевидно, обусловлен плавлением поли- ϵ -капроамида.

Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных в растворе, также подтверждает наличие кристаллической фазы в этих полимерах.

Для выяснения природы реакций, приводящих к образованию спивок, мы проводили спшивание поли- ϵ -капроамида при 250° в среде азота. В качестве спивающего агента нами были использованы N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактам и N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактам. Результаты опытов по спшиванию поли- ϵ -капроамида приведены в табл. 5.

1 — полимер, полученный анионной полимеризацией КЛ в присутствии N-ацетил- ϵ -капролактама, полимер полностью растворим в трикрезоле (A);

2 — полимер, полученный анионной полимеризацией КЛ в присутствии N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактама; полимер содержит 60% растворимой части в трикрезоле;

3 — полимер полученный из полимера А путем его спшивания при 250° 10% N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактама; полимер содержит 24,5% растворимой части в трикрезоле

ванию спивок, мы проводили спшивание поли- ϵ -капроамида при 250° в среде азота. В качестве спивающего агента нами были использованы N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактам и N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактам. Результаты опытов по спшиванию поли- ϵ -капроамида приведены в табл. 5.

Как видно из таблицы, N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактам и N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактам являются эффективными спивающими агентами для поли- ϵ -капроамида. В процессе спшивания практически не происходит деструкции макромолекул и получены каучукоподобные полимеры с почти количественным выходом. При этом с увеличением количества бис-лактама уменьшается растворимость полимера, т. е. увеличивается число спивок.

На рис. 3 приведены термогравиметрические свойства полимера (кривая 1), спшивание которого при 250° проводили 10% N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактамом. На этом же рисунке для сравнения приведены термогравиметрические характеристики исходного полимера (кривая 3), полученного при анионной полимеризации КЛ в присутствии N-ацетил- ϵ -капролактама в качестве активатора, и полимера, полученного анионной полимеризацией КЛ в присутствии N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактама в качестве активатора (кривая 2).

Как видно из рис. 3, с увеличением степени сшивости поли- ϵ -капролактама полимеры при их термообработке до 600° в течение 60 ± 1 мин начинают разлагаться при более высоких температурах. Однако, как и в случае полимеров, сшитых за счет реакции ацилирования при их получении и имевших различные температуры интенсивного разложения, рассматриваемые полимеры разлагаются в выбранных нами условиях в довольно узком интервале температур. Это в полной мере указывает на одинаковую природу сшивок.

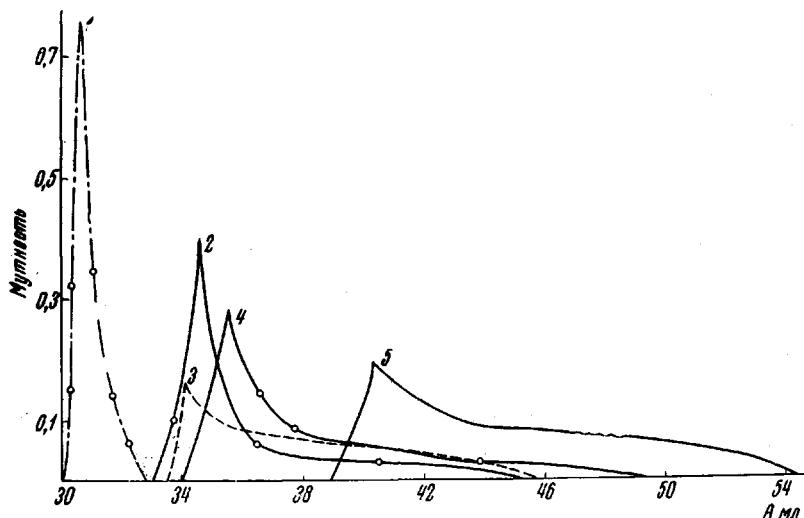


Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования полимеров, полученных в растворе:

1 — 0,5 мол.% ГМДИ и 1,0 мол.% Na-соли КЛ в декалине; 2 — 1,0 мол.% ГМДИ и 2,0 мол.% Na-соли КЛ в декалине; 3 — 4,0 мол.% ГМДИ и 8,0 мол.% Na-соли КЛ в декалине; 4 — 1,0 мол.% ГМДИ и 2,0 мол.% Na-соли КЛ в α -метилнафталине; 5 — 1,0 мол.% ГМДИ и 2,0 мол.% Na-соли КЛ в декалине; температура полимеризации: 1, 3 — 180; 2, 4 — 150 и 5 — 120°. А — количество осадителя

На рис. 4 приведены кривые турбидиметрического титрования полимеров, полученных в присутствии различных количеств каталитической системы при различных температурах и в различных растворителях. Из этого рисунка видно, что полимеры, полученные анионной полимеризацией КЛ в растворе, имеют узкое распределение. Это распределение аналогично распределению образцов при блочной полимеризации. На распределение полимеров оказывает влияние концентрация каталитической системы, температура и растворитель. Более узкое распределение с повышением температуры (кривые 1, 2, 5), по-видимому, объясняется обменными реакциями, приводящими к усреднению молекулярного веса, которое интенсивнее проходит при более высоких температурах. С увеличением концентрации каталитической системы получаются полимеры с широким распределением. Это, по-видимому, является результатом интенсивного увеличения числа активных центров и, следовательно, способствует получению макромолекул с более широким распределением по молекулярным весам. При полимеризации в α -метилнафталине получаются полимеры, имеющие более широкое распределение, чем полимеры, полученные в декалине.

Выводы

1. Показана существенная роль обменных реакций диспропорционирования и ацилирования в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама в растворе, приводящих к ускорению процесса, получению частично сшитых полимеров и усреднению молекулярного веса.

2. Исследованы полидисперсность и термостойкость полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухаммед Абдельмонаем Эль Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., 7, 2067, 1965.
2. Мухаммед Абдельмонаем Эль Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., А9, 950, 1967.
3. Мухаммед Абдельмонаем Эль Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, З. Ф. Сайкина, Высокомолек. соед., А9, 944, 1967.
4. Мухаммед Абдельмонаем Эль Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, А. П. Зенкова, Высокомолек. соед., Б10, 212, 1968.
5. M. Taniyama, T. Nagaka, T. Takata, K. Sayama, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sech., 65, 422, 1962.

PECULIARITIES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAME IN ORGANIC SOLVENTS

Mohammed Abdelmohneim El' Azmirli, V. V. Korshak, V. A. Sergeev

Summary

At study of alkali polymerization of ϵ -caprolactame in solution in presence of bi-functional activators the important role of exchange reactions of disproportionation and acylation which cause acceleration of the process, formation of partially cross-linked polymers and to averaging of molecular weight is discovered. Polydispersity and thermostability of the polymers have been studied.
