

полимеризации триэтилвинилстаниана по анионному механизму в присутствии катализатора $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

Институт химической физики
АН СССР
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Cubbon, D. Margerison, The Kinetics of Polymerization of Vinyl Monomers by Lithium Alkyls in Progress of Reaction, Ed. G. Porter, Vol. 3; Pergamon Press, 1965, pp. 403—448.
2. Н. А. Плато, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
3. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, Т. А. Сумарокова, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 156, 400, 1964.
4. R. H. Heger, H. A. Stöckler, Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics, Vienna, 1966.
5. В. Ф. Белов, Т. П. Вишнякова, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, Р. А. Стукан, В. А. Трухтанов, Докл. АН СССР, 159, 831, 1964.

УДК 66.095.26:678.675

ОБ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ

*Мухаммед Абдельмонейм Эль-Азмирили, В. В. Коршак,
В. А. Сергеев, А. П. Зенкова*

Методы, основанные на переработке порошкообразных полиамидов с целью получения изделий и покрытий на их основе, хорошо известны. Высокие значения ударной вязкости у известных полиамидов затрудняют их механическое дробление в порошок. Поэтому в настоящее время порошкообразные полиамиды получают в основном методом осаждения из растворов. Этот способ требует применения больших количеств растворителей и, в свою очередь, является довольно трудоемким. Ввиду этого разработка способов получения порошкообразных полимеров в процессе их синтеза является весьма важной. В этой связи нам казалось целесообразным исследовать анионную полимеризацию ϵ -капролактама (КЛ) в растворе в присутствии бифункциональных активаторов.

К настоящему времени анионная полимеризация КЛ в органических растворителях преимущественно исследована только в присутствии таких активаторов как углекислый газ [1—7] или ацетил- ϵ -капролактам [8], в результате которой описано получение порошкообразного поли- ϵ -капролактама (ПКЛ).

Нами [9, 10] ранее было показано, что применение при анионной полимеризации КЛ в блоке бифункциональных активаторов (дизоцианатов, N,N'-ацил-бис-лактамов) или их смеси с монофункциональным активатором приводит к получению образцов с более высоким молекулярным весом, чем при применении монофункционального активатора. Нами также [11] было показано, что дизоцианаты по каталитической активности оказались более эффективными, чем N,N'-ацил-бис-лактамы. При этом следует отметить, что изоцианаты в настоящее время являются более доступными продуктами органического синтеза, чем N-ациллактамы.

В табл. 1 приведены данные о полимеризации КЛ в присутствии различных активаторов при 180° в среде декалина.

Данные этой таблицы показывают, что гексаметилендиизоцианат, 2,4-толуилендиизоцианат, N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактам, N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактам и фенилкарбамид- ϵ -капролактам являются эффективными активаторами анионной полимеризации КЛ в растворе. В присутствии этих активаторов полимеризация происходит с высоким выходом. При этом выпадение полимера из раствора наблюдается сразу после добавления активатора (раствор мутнеет).

Следует отметить, что в зависимости от функциональности активатора получаются полностью или частично растворимые полимеры. Применение бифункционального соединения в смеси с монофункциональным в качестве активатора (см. табл. 1, опыт 5) приводит к получению полностью растворимых полимеров.

Таблица 1
Полимеризация КЛ в декалине *

| Опыт, № | Концентрация катализитической системы, мол. % | | Выход полимера, % | Растворимость в трикрезоле, % | Приведенная вязкость в трикрезоле |
|---------|---|------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| | активатор *** | На-соль КЛ | | | |
| 1 | 2,0 (I) | 1,0 | 91,40 | 79,50 | 4,52** |
| 2 | 2,0 (II) | 1,0 | 89,32 | 79,05 | — |
| 3 | 2,0 (III) | 1,0 | 90,90 | Неполная | — |
| 4 | 2,0 (IV) | 1,0 | 88,12 | То же | — |
| 5 | 2,0 (I) + 2,0 (V) | 1,5 | 89,90 | Полная | 1,50 |
| 6 | 2,0 (V) | 2,0 | 91,47 | То же | 1,20 |

* Полимеризацию проводили при весовом соотношении КЛ:растворитель, равном 1 : 4. Это соотношение выдерживали и в последующих опытах. Время полимеризации 90 мин.

** Вязкость растворимой части полимера в трикрезоле.

*** I — Гексаметилендиизоцианат, II — 2,4-толуилендиизоцианат III — N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактам, IV — N, N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактам, V — фенилкарбамид- ϵ -капролактам.

Таблица 2
Полимеризация КЛ в присутствии ГМДИ и Na-соли КЛ
при 180° в декалине
(Время полимеризации 90 мин)

| Опыт, № | Состав и концентрация катализитической системы, мол. % | | Выход полимера, % | Растворимость в трикрезоле, % | Приведенная вязкость в трикрезоле |
|---------|--|------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| | ГМДИ | На-соль КЛ | | | |
| 1 | 0,25 | 0,50 | 31,90 | Полная | 6,00 |
| 2 | 0,50 | 1,00 | 87,86 | То же | 5,78 |
| 3 | 1,00 | 2,00 | 91,40 | 79,50 | 4,52* |
| 4 | 1,50 | 3,00 | 87,70 | Полная | 4,12 |
| 5 | 2,00 | 4,00 | 88,00 | То же | 3,72 |
| 6 | 2,50 | 5,00 | 88,00 | » » | 3,36 |
| 7 | 3,00 | 6,00 | 87,50 | » » | 3,04 |
| 8 | 3,50 | 7,00 | 88,04 | » » | 2,52 |
| 9 | 4,00 | 8,00 | 86,00 | » » | 1,94 |
| 10 | 3,00 | 2,00 | 88,10 | » » | 4,46 |
| 11 | 1,00 | 6,00 | 85,11 | » » | 4,09 |

* Вязкость растворимой части полимера.

Как видно из этой таблицы, полимеры, синтезированные в растворе, получаются с более низкими молекулярными весами, чем в блоке [11]. Это, по-видимому, связано с ограниченной растворимостью образующегося ПКА и с уменьшением скорости реакции за счет применения растворителя.

В табл. 2 приведены результаты опытов по полимеризации КЛ в декалине в присутствии различных количеств каталитической системы при 180°.

Как видно из табл. 2 полимеризацию в растворе наиболее целесообразно проводить, используя от 0,5 до 1,5 мол.-% гексаметилендиизопианата (ГМДИ) и от 1 до 3 мол.-% Na-соли КЛ (см. опыты 2—4, табл. 2). Увеличение концентрации активатора и катализатора приводит к получению растворимых полимеров и к уменьшению их молекулярного веса. При этом выход полученных полимеров понижается незначительно (см. опыты 3—9).

На процесс полимеризации в растворе оказывает влияние не только количество катализатора и активатора, но и их соотношение. Например, увеличение количества Na-соли КЛ по отношению к количеству ГМДИ, и наоборот, приводит к получению растворимых полимеров (см. опыты 10 и 11).

Таблица 3

Полимеризация КЛ в декалине
(Продолжительность реакции 90 мин.)

| Температура полимеризации, °С | Выход, % | Растворимость в трикрезоле, % | Приведенная вязкость в трикрезоле | Внешний вид полимера |
|-------------------------------|----------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 180 | 91,40 | 79,50 | 4,52* | Пленка |
| 170 | 88,90 | 87,50 | 4,12* | То же |
| 160 | 86,70 | Неполная | — | Частично порошок и пленка |
| 150 | 78,01 | Полная | 2,10** | Порошок |
| 140 | 56,00 | То же | 1,60 | То же |
| 130 | 45,02 | » » | 1,42 | » » |
| 120 | 35,14 | » » | 1,26 | » » |
| 110 | 25,84 | » » | 1,16 | » » |
| 100 | 20,00 | » » | 0,85 | » » |

* Вязкость растворимой части полимера.

** Молекулярный вес полимера, определенный методом светорассеяния, был равен 24 000.

В табл. 3 приведены данные о полимеризации КЛ в декалине в присутствии 1,0 мол.% ГМДИ и 2 мол.% Na-соли КЛ при различных температурах.

Данные этой таблицы показывают, что полимеры с наилучшими выходами и молекулярным весом получаются при 170—180°. При понижении температуры уменьшается выход и молекулярный вес полимера.

На рисунке приведена зависимость выхода полимера от температуры полимеризации в растворе. Из рисунка видно, что при 150° наблюдается резкое увеличение выхода. Вихтерле [12] считает, что выше 150° ПКА растворим в КЛ независимо от величины его молекулярного веса.

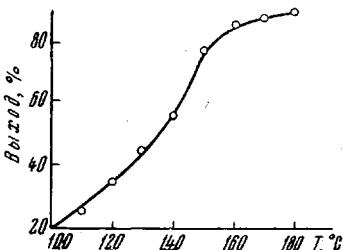
Следовательно, перегиб на этой кривой, по-видимому, объясняется тем, что при 150° и ниже растворимость полимера уменьшается, полимер с активными N-ацильными группами выпадает в виде порошка, и процесс полимеризации в растворе прекращается. Чем ниже температура, тем меньше растворимость и тем быстрее происходит остановка роста цепи, которая обусловлена выделением полимера в осадок.

В табл. 4 приведены данные о полимеризации КЛ в различных растворителях при применении ГМДИ в качестве активатора.

Как видно из этой таблицы, декалин, α -метилнафталин, смесь декалина с диметилсульфоксидом и с циклогексаном являются хорошими растворителями для анионной полимеризации КЛ.

Данные этой таблицы также показывают, что полимеризация в декалине протекает лучше, чем в α -метилнафталине. При проведении полимеризации в α -метилнафталине получаются полимеры с более низким выходом и молекулярным весом, чем при этих же условиях в декалине. Это, по-видимому, объясняется тем, что α -метилнафталин не является инертным по отношению к Na-соли КЛ. Нами наблюдалось, что после добавления α -метилнафталина к расплавленному КЛ, содержащему Na-соль КЛ, раствор приобретает темный цвет. Потемнение происходит быстрее при высокой температуре и при более длительном термостатировании.

Таким образом, проведенное исследование по анионной полимеризации КЛ в растворе в присутствии бифункциональных активаторов показало возможность получения порошкообразного ПКА с молекулярным весом 24 000 и выше и с выходом более 90%.



Зависимость выхода полимера от температуры при полимеризации КЛ в присутствии 1,0 мол. % ГМДИ и 0,2 мол. % Na-соли КЛ

Таблица 4

Полимеризация КЛ в присутствии 1,0 мол. % ГМДИ и 2,0 мол. % Na-соли КЛ
при 180° в различных растворителях
(Продолжительность реакции 90 мин., концентрация КЛ 25 вес. %)

| Наименование растворителя | Выход полимера, % | Растворимость в трикрезоле, % | Приведенная вязкость в трикрезоле | Вид полимера |
|---|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 25 вес. % циклогексанон + +75 вес. % декалина | 93,11 | 85,5 | 3,14* | Порошок |
| 25 вес. % диметилсульфоксида + +75 вес. % декалина | 91,51 | 80,7 | 4,00 | Частично порошок и пленка |
| 40 вес. % диметилсульфоксида + +60 вес. % декалина | 85,41 | 81,4 | 2,34* | То же |
| Декалин | 91,40 | 79,5 | 4,52* | Пленка |
| α -Метилнафталин | 78,75 | Неполная | — | То же |
| То же | 62,00** | Полная | 1,66 | Порошок |
| » | 39,15*** | То же | 1,018 | То же |

* Вязкость растворимой части полимера.

** Температура полимеризации 150°.

*** Температура полимеризации 130°.

Образование порошкообразного ПКА с молекулярным весом свыше 24 000 делает такие полимеры интересными для практики с точки зрения изготовления изделий методами напыления, спекания и т. д., которые в настоящее время приобретают все большее значение.

Выводы

- Исследована анионная полимеризация ϵ -капролактама в растворе в присутствии гексаметилендиизоцианата, 2,4-толуилендиизоцианата, N,N'-гексаметилендикарбамид-бис- ϵ -капролактама, N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактама и N-фенилкарбамид- ϵ -капролактама.

2. Показано, что применение бифункциональных активаторов при анионной полимеризации ϵ -капролактама в растворе приводит к получению порошкообразного поли- ϵ -капролактама высокого молекулярного веса.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Chrzcizowicz, Польск. пат. 41536, 1958; РЖХим, 1П186, 1961.
2. С. Хршнович, Б. Остажевский, М. Володарчик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960, секция II, стр. 497.
3. S. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, B. Ostaszewski, Makromolek. Chem., 37, 159, 1960.
4. S. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, Makromolek. Chem., 48, 135, 1961.
5. S. Chrzcizowicz, M. Marcinowski, Bull. Acad. polon. sci., ser. sci. Cheim., 4, 173, 1962.
6. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, B. Ostaszewski, Bull. Acad. polon. sci. Chem., 11, 205, 1963.
7. S. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, Bull. Acad. polon. sci. Chim., 9, 585, 1961.
8. К. А. Корнеев, А. П. Герков, С. А. Сухорукова, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 166.
9. Мухаммед Абдельмонаем Эль-Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., 7, 2067, 1965.
10. Мухаммед Абдельмонаем Эль-Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, З. Ф. Сейкина, Высокомолек. соед., А9, 944, 1967.
11. Мухаммед Абдельмонаем Эль-Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., А9, 950, 1967.
12. О. Вихтерле, Я. Шебенда, Я. Краличек, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.

УДК 678.744:678.01:54

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

А. К. Габдувалиева, Л. А. Вольф, А. И. Мес, Ю. К. Кириленко

В последнее время большое число исследований посвящено реакциям Дильса — Альдера с соединениями, содержащими две пары сопряженных или одиночных двойных связей, называемых *бис*-диенами и *бис*-диенофи-

Условия синтеза и характеристика оснований Шиффа

| Исходные вещества | Условия синтеза | | | Характеристика продуктов | | | | растворитель | Выход, % |
|-------------------|---------------------------------|------------------------|--|---------------------------------|------------|---------------------|---------|---|----------|
| | Мольное соотношение компонентов | температура реации, °C | концентрация вещества, % | физическое состояние | т. пл., °C | содержание азота, % | | | |
| | | | | | | вычислено | найдено | | |
| ГМДА и BA | 1 : 2 | 20 | 55%-ный раствор ГМДА в BA | Прозрачная жидкость | -10—12 | 9,58 | 8,89 | Бензол, спирт, эфир, диметилформамид, диоксан | 95—96 |
| ГМДА и ДМАБА | 1 : 2 | 60 | Смесь 20%-ного водного раствора ГМДА и расчетное ДМАБА | Аморфное белое твердое вещество | 102—105 | 14,81 | 13,97 | То же | 92—93 |