

УДК 541.64:542.952:547.466.1

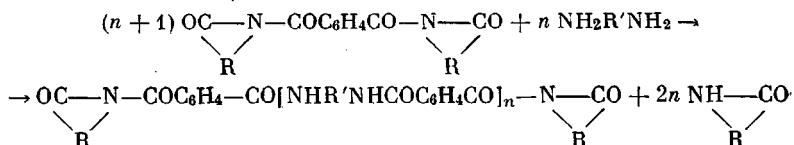
ПОЛУЧЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИАМИДОВ АНИОННОЙ
АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЛАКТАМОВ

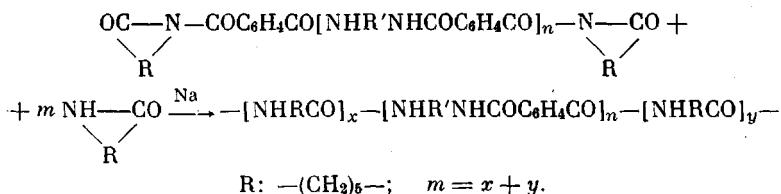
*B. B. Коршак, T. M. Фрунзе, B. B. Курасев,
Л. Б. Данилевская*

Исследован двухстадийный процесс получения блок-сополиамидов, заключающийся в синтезе макромолекулярного активатора анионной полимеризации капролактама взаимодействием гексаметилендиамина с N, N'-изофталоил-бис-ε-капролактамом (первая стадия) и полимеризации капролактама в присутствии данного активатора и металлического натрия в качестве катализатора (вторая стадия). При использовании на первой стадии растворителя капролактама обе стадии синтеза блок-сополиамидов можно осуществлять последовательно в одном реакторе без предварительного выделения макромолекулярного активатора.

Известные пути получения привитых и блок-сополимеров анионной полимеризацией лактамов основаны на введении в цепь какого-либо полимера функциональных групп, способных активировать полимеризацию такого рода (ациллактамных, изоцианатных и др.), и последующей полимеризации лактамов под влиянием этого полимера, выполняющего роль макромолекулярного активатора. В зависимости от расположения активирующих групп в цепи активатора при этом образуются привитые [1, 2] или блок-сополимеры [3, 4]. Получение привитых сополимеров было изучено нами на примере полимеризации ε-капролактама в присутствии сополимеров стирола с N-метакрилоилкапролактамом [2]. Для получения блок-сополимеров введение активирующих групп до сих пор осуществляли за счет дополнительной обработки концевых групп предварительно полученного полимера соединениями, превращающими эти концевые группы в активирующие (например, взаимодействием концевых гидроксильных групп полиэфира с дизоцианатом [3]).

В настоящей статье описан процесс получения блок-сополимеров, при котором образование полимерного активатора с концевыми активирующими ациллактамными группами происходит непосредственно в ходе синтеза, и выделение полимерного активатора не является обязательным. Процесс получения блок-сополимеров заключается во взаимодействии N,N'-ацил-бис-лактама с диамином в расплаве ε-капролактама (КЛМ) при условиях, приводящих к образованию полимера с концевыми активирующими ациллактамными группами, а затем в катализируемой натрием полимеризации КЛМ, приводящей к прививке КЛМ по концевым группам полимера, образованного на первой стадии





ϵ -Капролактам выполняет здесь двойкую роль: на первой стадии он является растворителем, на второй — сомономером. Это позволяет проводить двухстадийный процесс как раздельно по стадиям, с выделением полимерного активатора, так и «совмещенным» методом, без его выделения. Основные закономерности реакции N, N' -ацил-бис-лактама с диаминами были описаны нами ранее в работе [5]. В настоящей работе исследована вторая стадия процесса — анионная полимеризация КЛМ, активированная полиамидом, образующимся на первой стадии.

Таблица 1

Влияние состава исходной смеси на выход и свойства блок-сополиамидов, полученных в присутствии выделенного полимерного активатора *

Содержание ПГМФ в исходной смеси ПА — КЛМ		Время загустевания, мин.	Конверсия КЛМ **, вес. %	Содержание звеньев ПГМФ в блок-сополимере (вычислено по конверсии КЛМ)		$\eta_{\text{пр.}}, \text{дл/г}$ (0,5%-ный раствор в $\text{H}_2\text{SO}_4, 20^\circ$)	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ (из термомеханических кривых)
вес. %	мол. %			вес. %	мол. %		
Температура полимеризации 180°							
10,0	4,9	80	77,2	12,6	6,2	1,52	246
15,0	7,5	15	89,4	16,4	8,45	1,90	204
20,0	10,3	11	91,3	21,5	11,2	3,20	195
25,0	13,3	5	90,7	26,9	14,5	3,90	191
30,0	16,4	2	90,4	32,3	17,9	н.р	183
Температура полимеризации 140°							
10,0	4,9	90	20,5	35,1	19,9	0,54	234
15,0	7,5	6 ***	71,8	19,7	10,2	1,44	232
20,0	10,3	5 ***	87,5	22,2	11,6	1,83	208

* Условия синтеза и характеристика полимерного активатора даны в тексте, условия полимеризации: 4 часа, 3 мол. % натрия в расчете на КЛМ.

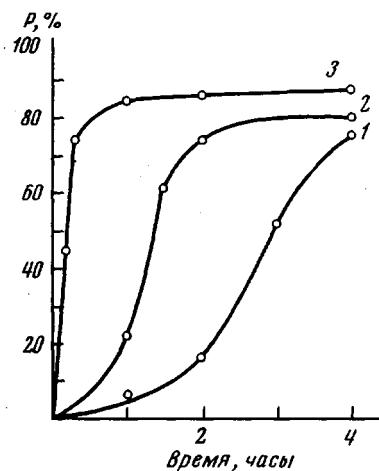
** Определяли по выходу полимера после экстракции реакционной смеси водой в течение 10 час. при 100° .

*** Малое время загустевания обусловлено пониженной растворимостью образующихся полиамидов в КЛМ при 140° .

При раздельном осуществлении процесса получения блок-сополимеров полимеризацию КЛМ проводили в присутствии выделенного и охарактеризованного полимерного активатора. Последний был получен взаимодействием гексаметилендиамина (ГМД) с N, N' -изофталоил-бис- ϵ -капролактамом (ИФК) в найденных ранее [5] оптимальных условиях (140° , 4 часа, 25 мол. % избыток ИФК по отношению к ГМД; суммарная концентрация исходных реагентов в КЛМ 30 вес. %), обеспечивающих преимущественное образование полигексаметиленизофталамида (ПГМФ) с концевыми ациллактамными группами. Полученный полиамид имел приведенную вязкость в серной кислоте $0,22 \text{ дл/г}$, т. пл. 218° *.

* Обнаружено, что полигексаметиленизофталамид, полученный взаимодействием ИФК с ГМД в растворе ϵ -капролактама и выделенный осаждением из раствора в ϵ -капролактаме бензолом, представляет собой кристаллический малоупорядоченный продукт. Тот же полимер, выделенный осаждением из раствора в серной кислоте бодой, — аморфен.

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния состава исходной смеси на выход и свойства блок-сополиамидов, полученных раздельным способом при 180 и 140°. Состав исходной смеси полимерный активатор (ПА) : КЛМ изменяли в диапазоне весовых соотношений от 1 : 9 до 3 : 7. Дальнейшее увеличение содержания полимерного активатора в исходной смеси (>30 вес. %) приводило к нарушению гомогенности реакционной смеси вследствие ограниченной растворимости полимерного активатора в ε-капролактаме. Как видно из данных табл. 1, полимеризация КЛМ в присутствии макромолекулярного активатора протекает достаточно успешно: конверсия ε-капролактама в зависимости от состава исходной смеси составляет 77,2–91,3% при 180° и 20,5–87,5% при 140°. С увеличением содержания полимерного активатора в реакционной смеси возрастает конверсия КЛМ и уменьшается время загустевания реакционной смеси, что свидетельствует об увеличении скорости полимеризации (табл. 1). Состав образующихся блок-сополимеров несколько отличается от состава исходной смеси реагентов, что связано с неполной конверсией КЛМ. Блок-сополимеры обогащены по сравнению с составом исходной смеси звеньями полигексаметиленизофталамида, причем эта разница тем больше, чем меньше конверсия КЛМ.



Зависимость степени превращения P ε-капролактама от времени полимеризации при 180° в присутствии 3 мол.% натрия

1 — без, 2 и 3 — в присутствии 10 и 20 вес.% полимерного активатора соответственно

блок-сополимеров, полученных при 140°, несколько выше температур плавления блок-сополимеров аналогичного состава, полученных при 180°. Это, вероятно, можно объяснить уменьшением интенсивности обменных реакций с понижением температуры реакции, следствием чего является, вероятно, образование более регулярной структуры блок-сополимеров, полученных при 140°.

Ранее [6] было показано, что при полимеризации КЛМ в присутствии бифункциональных низкомолекулярных активаторов, таких как N,N'-ацил-бис-лактамы, может наблюдаться образование нерастворимых полимеров при определенных концентрациях каталитической системы. Как видно из данных табл. 1, при относительно высокой концентрации полимерного бифункционального активатора (30 вес. %) также происходит образование нерастворимых продуктов. В случае проведения процесса при 180° в присутствии 3 мол.% натрия можно предположить, что наряду с анионной полимеризацией КЛМ, активированной полимерным активатором и приводящей к образованию блок-сополимеров, протекает также до некоторой степени анионная неактивированная полимеризация ε-капролактама под влиянием натрия с образованием гомополикарбоната. Однако, как видно из рисунка, скорости этих двух реакций сильно отличаются. Так, значения скорости в начальный период полимеризации КЛМ, вычисленные на основании кривых 1–3, составляют: в отсутствие активатора —

При изменении состава исходной смеси ПА: КЛМ от (1 : 9) до (3 : 7) образуются блок-сополимеры строения: поликарбонат — полигексаметиленизофталамид — поликарбоамид с различной длиной сегментов, о чем свидетельствует изменение свойств этих сополимеров. Так, например, температуры плавления образующихся блок-сополимеров снижаются с увеличением содержания полигексаметиленизофталамида в исходной смеси (табл. 1). При рассмотрении данных табл. 1 можно видеть, что температуры плавления блок-

0,07% /мин, в присутствии же 10 и 20% полимерного активатора – 0,23 и 2,60% /мин.

Это позволяет предположить, что доля образования гомополикапроамида в процессе синтеза блок-сополимеров (при 180°) сравнительно невелика. Следует отметить, что в реальных условиях содержание гомополимера будет меньше, чем это определяется кривой 1, поскольку большая часть катализатора будет расходоваться на ту из двух конкурирующих реакций, энергия активации которой меньше, а именно – на полимеризацию КЛМ под действием полимерного активатора. Уменьшение содержания гомополикароамида достигается понижением температуры реакции. Так, проведение процесса при 140° сводит вероятность неактивированной полимеризации КЛМ к минимуму (гомополимер за 4 часа в контрольном опыте практически не образуется), в то время как конверсия ε-капролактама в случае активированной полимеризации в зависимости от состава исходной смеси составляет от 20,5 до 87,5% (табл. 1).

Данные по «совмещенному» процессу получения блок-сополимеров приведены в табл. 2. Условия проведения первой стадии процесса (до момента прибавления натрия) такие же, как и условия получения полимерного активатора в случае раздельного проведения процесса; это позволяет считать, что здесь образуется полимерный активатор с теми же характеристиками. Было изучено изменение времени загустевания реакционной смеси и величины конверсии КЛМ в зависимости от соотношения исходных реагентов (ГМД и ИФК) на первой стадии процесса. Оказалось, что в присутствии полиамида, образующегося при эквимольном соотношении ИФК и ГМД и имеющего, по всей вероятности, одну концевую ациллактамную группу, а другую – аминную, полимеризация практически не происходит, что можно объяснить ингибирующим действием концевых аминных групп такого полимера [7]. Во всех остальных случаях, когда ИФК на первой стадии берется в избытке, полимеризация протекает успешно. Так, уже при избытке ИФК 2,5 мол.% степень превращения ε-капролактама составляет 77,6%, а при дальнейшем увеличении избытка ИФК – достигает значений 93–94,7%. В том случае, когда избыток ИФК составляет 7,5–10 мол.%, наблюдается образование полимеров, нерастворимых в концентрированной серной кислоте.

Как указано выше, образование спицовых полимеров является характерным для полимеризации КЛМ в присутствии бифункционального (как низко-, так и макромолекулярного) активатора. Поскольку все опыты, результаты которых даны в табл. 2, проводили при постоянной концентрации полимерного активатора (20 вес.%), а образование нерастворимой фракции в полимерах наблюдалось при достижении определенного избыт-

Таблица 2

Влияние соотношения ИФК : ГМД на выход и свойства блок-сополиамидов, полученных совмещенным методом *

Избыток ИФК, мол. %	Время загустевания, мин.	Конверсия КЛМ, %	$\eta_{\text{пр}}^{\text{нр}}, \text{dl/g}$ (0,5%-ный раствор в H_2SO_4 , 20°)
0	Загустевания нет	1,4	0,43
2,5	37	77,6	2,10
5,0	7	93,6	2,44
7,5	2	93,9	и.р
10,0	1	94,4	и.р

* Условия проведения первой стадии те же, что и при получении полимерного активатора раздельным способом; весовое соотношение полимерный активатор : КЛМ = 1 : 4; условия полимеризации: 180°, 4 часа, 3 мол.% натрия от веса КЛМ с учетом ε-капролактама, выделившегося на первой стадии.

Таблица 3

Влияние состава исходной смеси на выход и свойства блок-сополиамидов, полученных совмещенным методом *

Весовое соотношение ПА:КЛМ	Время загустевания, мин.	Конверсия КЛМ, %	$\eta_{\text{пр}}^{\text{дл/г}}$ (0,5%-ный раствор в H_2SO_4 , 20°)	$T_{\text{пл}}$, °С
1:9	120	67,5	1,35	214
1:5,7	31	89,9	1,84	203
1:4	7	93,7	2,44	189

* Избыток ИФК на первой стадии 5 мол.%; остальные условия проведения реакции те же, что и в табл. 1.

ка ИФК, то, по-видимому, причина нерастворимости полимеров связана с избыточным количеством ИФК. Действительно, если предположить, что в реакционной среде остается некоторое количество непрореагированного на первой стадии ИФК, то тогда, помимо образования блок-сополимеров на полимерном активаторе, частично будет происходить и образование гомополикарбамида на низкомолекулярном бифункциональном активаторе (ИФК), что может приводить к образованию нерастворимых продуктов. В дальнейшем (табл. 3) мы использовали избыток ИФК 5 мол.%, поскольку образующиеся в этом случае полимеры полностью растворимы в серной кислоте.

При сравнении данных табл. 1 и 3 (опыты при 180°) можно видеть, что закономерности совмещенного процесса (изменение времени загустевания реакционной смеси и степени конверсии КЛМ, а также приведенной вязкости и температуры плавления блок-сополимеров в зависимости от состава исходной смеси) аналогичны закономерностям процесса, осуществляемого по раздельному методу. Таким образом, как раздельный, так и совмещенный способы полимеризации КЛМ в присутствии полимерного активатора позволяют получать в зависимости от условий проведения процесса (температуры, концентрации катализатора и активатора) либо блок-сополимеры, либо композиции, состоящие из блок-сополимера и гомополимера.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Wichterle, V. Gregor, J. Polymer Sci., 34, 309, 1959.
2. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, Докл. АН СССР, 160, 349, 1965.
3. Англ. пат. 1067153, 1967, РЖХим, 1968, 6C317.
4. Y. Yamashita, H. Matsui, K. Ito, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3577, 1972.
5. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., А17, 1409, 1975.
6. B. B. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андион, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 24.
7. J. Šebenda, J. Kralíčk, Collect. Czechosl. Chem. Com., 23, 766, 1958.