

УДК 541.64 : 542.952

© 1994 г. В. В. Курашев, В. А. Котельников, Р. Б. Шлейфман,  
 С. В. Цуцуран, А. А. Аскадский, В. Г. Васильев,  
 В. В. Казанцева, К. А. Бычко

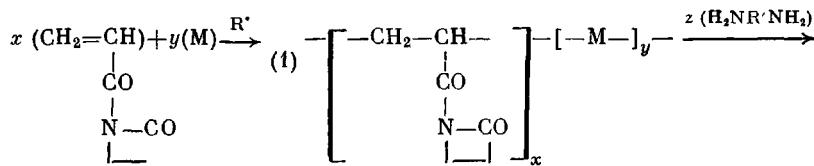
**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВАТОРОВ  
 ТРЕХМЕРНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
 N-АКРИЛОИЛКАПРОЛАКТАМА В АНИОННОЙ  
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА**

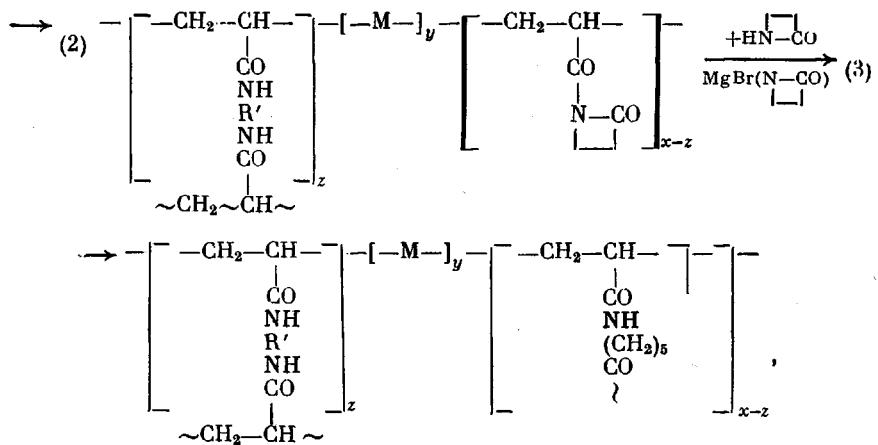
Описан синтез ПА методом анионной полимеризации капролактама в присутствии новых макромолекулярных полифункциональных активаторов трехмерного строения. Такие ПА имеют сшитое строение (гель-фракция в крезоле составляет 100 вес.%). Определена величина межузлового фрагмента сетки, равная 9850–18 500. Синтезированные ПА отличаются высокой удельной ударной вязкостью (12–34 кДж/м<sup>2</sup> по Изоду) и характеризуются наличием высокоэластичности в области 220–300°.

Применение активаторов различной химической природы и функциональности в анионной полимеризации лактамов (АПЛ) открывает широкие возможности для направленного регулирования макромолекулярной структуры и свойств образующихся ПА [1–3]. Действительно, являясь центрами роста цепи, активаторы не только ускоряют АПЛ, но и позволяют варьировать строение макромолекул. Так, при использовании монофункциональных имидных соединений рост цепи осуществляется в одном направлении и образующиеся полиамиды имеют преимущественно линейное строение. Применение активаторов, содержащих несколько функциональных групп, приводит к образованию разветвленных макромолекул типа «звезда» или «гребень». В результате обменных реакций, протекающих в процессе полимеризации (переацилирования, переамидирования), происходит образование ПА хаотично разветвленного и частично сшитого строения [2], что отражается на свойствах полимеров [3].

Описано большое количество разнообразных активаторов, которые используются в АПЛ [1]. Новым типом активаторов АПЛ являются макромолекулярные полифункциональные активаторы трехмерного строения. Однако сведения о полимеризации лактамов в присутствии трехмерных активаторов ограничены и содержатся лишь в нескольких патентах [4–6].

В настоящей работе рассмотрены результаты исследований по синтезу и свойствам поликапроамида (ПКА), синтезированного методом АПЛ в присутствии новых полимерных активаторов трехмерного строения, получаемых на основе N-акрилоилкапролактама (АКЛ). Синтез такого ПКА состоит из трех стадий и может быть представлен следующей схемой:





где  $M$  — винильный мономер (N-винилпирролидон, стирол),  $R' = =-(\text{CH}_2)_6-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-$ ,  $-(-\text{CH}_2-\text{CH=CH-CH}_2)_n-$ ;  $x = (0,03-0,08)y$ ;  $z = (0,1-0,5)x$ .

На стадии (1) в присутствии инициаторов радикальной полимеризации осуществляется синтез гомо- или сополимеров, содержащих в своем составе имидные группы. На стадии (2) происходит образование полифункционального активатора трехмерного строения вследствие реакции аминолиза 10–50% имидных групп полимера диамином. И, наконец, на стадии (3) — привитая полимеризация капролактама (КЛ) к оставшимся имидным группам трехмерного активатора в присутствии анионного катализатора.

Следует отметить, что для получения качественных ПА-образцов необходимо равномерное распределение трехмерного активатора и катализатора в расплаве КЛ, что достигается предложеной в настоящей работе методикой синтеза ПКА.

Полиакрилоилкапролактам (ПАКЛ) и сополимеры АКЛ с N-винилпирролидоном и стиролом получали радикальной полимеризацией в абсолютных органических растворителях (бензоле, толуоле, КЛ) в присутствии 0,1–1,0 вес.% ДАК при 80–90° при перемешивании в токе сухого инертного газа в течение 6–8 ч. Полимеры осаждали в эфир или гексан и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход составил 60–80%. ММ определяли методом седиментационного анализа ( $M = 2,3 \cdot 10^3-3,5 \cdot 10^6$ ). Мольное соотношение мономеров в сополимерах определяли методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Функциональность  $f$  полимеров, т. е. среднее число имидных групп на одну макромолекулу, рассчитывали по их ММ и составу. При этом учитывали общее содержание имидных групп, которое определяли по концентрации КЛ в воде методом УФ-спектрометрии после гидролиза полимеров. Во всех случаях оно было не ниже 97% от теоретического.

Синтез активатора трехмерного строения и полимеризацию КЛ в его присутствии осуществляли следующим образом. В раствор ПАКЛ или сополимера в 1/2–3/4 частях КЛ (концентрация имидных групп 1–5 мол.% от всего количества КЛ) в атмосфере инертного газа при 75–80° вводили диамин (10–50 мол.% аминогрупп от имидных), перемешивали до полного растворения и вакуумировали ( $p = 10-15$  мм рт. ст.). Затем в вакууме впрыскивали раствор катализатора (1–3 мол.% от всего количества КЛ), например магнийбромокапролактама ( $\text{MgBrKL}$ ), в оставшейся 1/2–1/4 части КЛ. После 30 с перемешивания систему заполняли инертным газом. Температуру поднимали до 150° и через 5–10 мин образовывался блок белого или желтого цвета. Нагрев продолжали при 150° в течение 1 ч, затем блок охлаждали до комнатной температуры.

Конверсию КЛ определяли гравиметрическим методом после кипячения навески полимера в воде в течение 6 ч. Содержание гель-фракции устанавливали после выдерживания 0,2 г ПКА в 100 мл *m*-крезола в течение 48 ч при комнатной температуре. Удельную ударную вязкость по Изоду  $A_k$  измеряли на приборе «Динстат» (ГДР) на образцах размером 10×15×4 мм. Предел прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  измеряли на цилиндрических образцах диаметром 3 и высотой 4,5 мм на приборе Дубова – Регеля [7]. Предел прочности  $\sigma_p$ , модуль упругости  $E$  и относительное удлинение  $\varepsilon$  при растяжении определяли на приборе типа Поляни с жесткой силоизмерительной системой. Скорость растяжения составляла 0,63 мм/с. В этом случае использовали пленочные образцы с длиной рабочей части 10 мм, шириной 2 мм и толщиной 50–60 мкм, срезанные с полимерных блоков на микротоме. Термомеханические исследования проводили путем пенетрации пуансона диаметром 4 мм при нагрузке 100 г и скорости подъема температуры 1,5 град/мин. Величину межузлового фрагмента  $M_c$  определяли по методике, приведенной в работе [8].

Таблица 1

**Прочностные свойства поликапроамида, полученного в присутствии  
ПАКЛ, сшитого диаминами**

<i>f</i> ПАКЛ	Концентрация имидных групп, мол. %	Сшивающий реагент	<i>M<sub>c</sub></i>	$\sigma_{\text{сж.}}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E \cdot 10$ , ГПа	$A_K$ , кДж/м <sup>2</sup>
135	1,0	ГМД	18 500	50	52	222	12	12,1
135	5,0	»	—	75	60	200	12	12,5
3 700	1,0	»	12 700	57	56	108	14	12,8
15 000	1,0	»	9 850	65	68	75	20	12,0
15 000	3,0	»	—	80	76	73	23	12,5
15 000	1,0	ДАДФО	—	55	50	65	25	9,8
15 000	1,0	ОБД	—	73	57	94	18	11,6

*Примечание.* ГМД — гексаметилендиамин, ДАДФО — диаминодифенилоксид, ОБД — олигобутадиендиамин ( $M=3,5 \cdot 10^3$ ),  $[NH_2]=0,1$  [имидные группы].

Таблица 2

**Влияние функциональности несшитых активаторов на свойства ПА**

Активатор	<i>f</i>	Гель-фракция, мас. %	$A_K$ , кДж/м <sup>2</sup>
N-Ацетилкапролактам	1	—	4,7
N,N',N"-Тримезиноилтеркапролактам	3	60–70	6,9
Полиакрилоилкапролактам	3700	80–85	7,9
	15000	85–95	8,5

Таблица 3

**Влияние трехмерного активатора на физико-механические свойства ПКА**

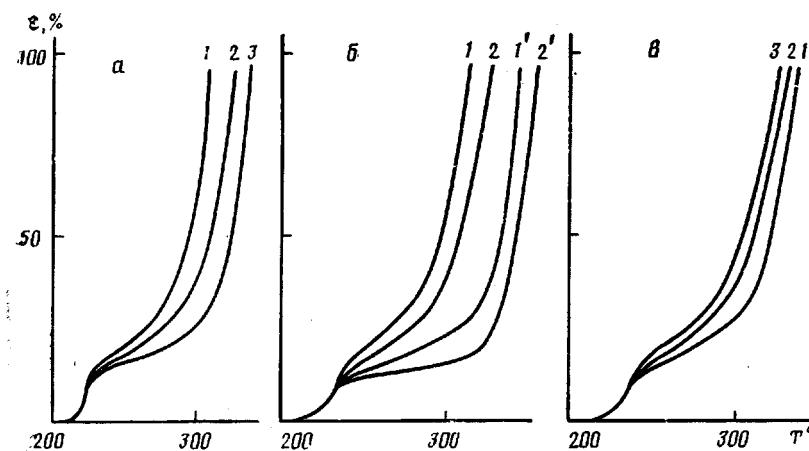
Сополимер	$M \cdot 10^{-4}$	Мольное соотношение АКЛ: мономер в сополимере	$A_K$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$M_c \cdot 10^{-4}$	$T_T$
АКЛ – N-винилпирролидон	7,5	1 : 3	29	90	5,9	330
	5,0	1 : 6	34	62	7,8	335
АКЛ – стирол	2,5	1 : 4	4	50	6,4	310
	3,5	1 : 13,5	8	102	20,6	310

*Примечание.* Условия полимеризации КЛ:  $[MgBrKL] = [\text{имидные группы}] = 1$  мол. %,  $[\text{ГМД}] = 0,05$  мол. % от КЛ.

Результаты исследования некоторых свойств полученных ПА приведены в табл. 1–3 и на рисунке.

Мольные соотношения мономеров в полученных сополимерах — активаторах даны в табл. 3. Конверсия КЛ во всех исследованных образцах ПА составляла не менее 95 %.

Расплав КЛ, содержащий трехмерный активатор, представляет собой вязкий гель, в котором затруднено равномерное распределение раствора катализатора. Поэтому, как изложено выше, диамин вводили в раствор активатора в КЛ при 75–80°. При таких температурах, как показали результаты предварительных исследований, гелеобразование практически не происходит даже через 2–3 ч, что позволяет ввести и равномерно распределить катализатор путем перемешивания реакционной массы. Введение такого катализатора, как магнийгалоидлактам, значительно ускоряет реакцию диамина с активатором, которая завершается после



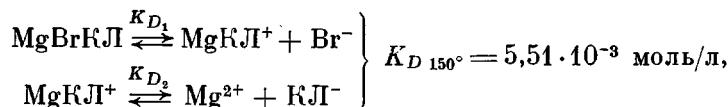
Термомеханические кривые ПКА, полученного в присутствии активаторов трехмерного строения. *a*:  $f=135$  (1), 3700 (2) и 15 000 (3); *б*: 1 –  $f=135$ , [ПАКЛ]=1 мол.%; 1' –  $f=135$ , [ПАКЛ]=5 мол.%; 2 –  $f=15\ 000$ , [ПАКЛ]=1 мол.%; 2' –  $f=15\ 000$ , [ПАКЛ]=3 мол.%; *в*: 1 – [ГМД]=0,05 мол.%; 2 – [ПЭФ\*]=0,05 мол.%; 3 – [ОБД]=0,05 мол.% (ПЭФ – олигоэфируретандиамин с  $M=2\cdot10^3$ )

шего перемешивания с практическим количественным выходом за 1–2 мин (что было установлено гравиметрическим методом на модельной реакции ПАКЛ с гексаметилендиамином в N-метилпирролидоне в присутствии MgBrKJL). В то же время полимеризация КЛ после введения катализатора протекает при 75–80° с незначительной скоростью и ее влиянием на реакцию сшивания активатора можно пренебречь.

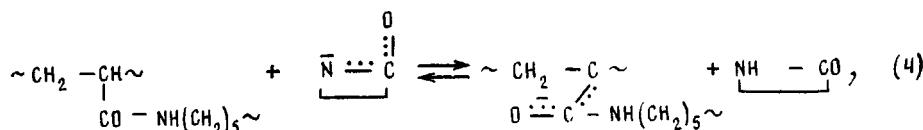
Таким образом, при 75–80° после введения катализатора образуется вязкий гель, представляющий собой трехмерный активатор, набухший в расплаве КЛ и содержащий равномерно распределенный катализатор. Повышение температуры до 150° вызывает быструю полимеризацию КЛ и образование сплошного полимерного блока.

Применение традиционного для АПЛ катализатора – натрийкапролактама (NaKJL) в рассматриваемых условиях синтеза не ускоряет гелеобразования. Более того, введение NaKJL в реакционную систему, содержащую уже образовавшийся гель, ведет к его разрушению. Полимеризация КЛ при этом замедляется и его конверсия уменьшается.

Причины разрушения геля под воздействием NaKJL и ускорения гелеобразования в присутствии магнийгалоидлактама неясны. Можно предположить, что более высокая концентрация анионов лактама в случае NaKJL (по данным работы [9], константа равновесия  $K_D$  при 150° составляет  $6,65\cdot10^{-5}$  моль/л) по сравнению с MgBrKJL, диссоциирующего по стадиям

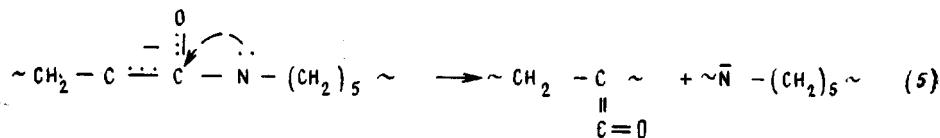


где  $K_{D_1} \gg K_{D_2}$ , а следовательно,  $[\text{Br}^-] \gg [\text{KJL}^-]$ , способствует образованию С-аниона



стабилизированного карбонильной группой амидной связи. Образовавшийся С-анион поляризует соседнюю амидную связь, приводя в конеч-

ном итоге к ее разрыву



В то же время гель, образованный сополимером N-метакрилоилкапролактама со стиролом в результате реакции с гексаметилендиамином в растворе N-метилпирролидона, не разрушается под действием NaKЛ даже в жестких условиях (при 170° в течение 2 ч). Различие в строении N-метакрилоил- и N-акрилоиллактамных звеньев в цепи активатора (наличие CH<sub>3</sub>- вместо H-заместителя) подтверждает предполагаемую схему разрушения геля.

Высокая катализитическая активность магнийгалоидлактамов как в реакции полимеризации KЛ, так и в реакции спшивания полимерного активатора диаминами делает их наиболее эффективными катализаторами в рассматриваемой системе.

В табл. 1 приведены некоторые свойства ПКА, полученного в присутствии ПАКЛ с  $f$  от 135 до 15 000, спшитого диаминами различной природы, а в табл. 2 для сравнения — свойства ПКА, полученного в присутствии неспшитых активаторов в зависимости от их  $f$ .

Как видно из табл. 1, величина межузлового фрагмента  $M_c$  лежит в пределах  $(1-2) \cdot 10^4$ . Это свидетельствует об образовании редкосетчатой структуры полимеров. ПКА с такой структурой характеризуются высокими значениями удельной ударной вязкости, которые в 2,5 раза выше ударной вязкости линейного ПКА (полученного с использованием в качестве активатора N-ацетилкапролактама), в 2 раза выше, чем у ПКА, полученных в присутствии трехфункционального активатора и, наконец, в 1,5 раза выше ударной вязкости полимеров, синтезированных в присутствии ПАКЛ, не спшитого диамином (табл. 1 и 2).

С увеличением функциональности исходного ПАКЛ возрастает частота спшивок в ПКА, что приводит к увеличению  $\sigma_p$  и  $\sigma_{ск}$ , к уменьшению  $\epsilon$ , а также к росту модуля упругости при растяжении  $E_p$ . Подобный же эффект наблюдается при увеличении концентрации активатора и постоянной функциональности. ММ и химическая природа спивающих реагентов в условиях эксперимента почти не влияют (вероятно, вследствие низкой концентрации) на прочностные свойства образующихся полимеров.

В рассмотренных примерах содержание сетки, образованной ПАКЛ и диамином, <7 вес.% (что соответствует исходным 5 мол.% имидных групп). Увеличение ее содержания в системе вызывает повышение исходной концентрации имидных групп и значительное нарастание вязкости реакционной массы, что затрудняет проведение полимеризации и получение качественных образцов с высокой конверсией.

Существенно большую весовую долю сетки без увеличения концентрации имидных групп можно получить путем применения сополимеров АКЛ с винильными мономерами, не содержащими активирующих полимеризацию КЛ функциональных групп.

В табл. 3 представлены некоторые физико-механические характеристики ПКА, полученного в присутствии спшитых гексаметилендиамином сополимеров АКЛ со стиролом и винилпирролидоном. Прежде всего следует отметить высокую удельную ударную вязкость ПКА в случае использования в качестве исходных активаторов сополимеров АКЛ с винилпирролидоном, которая существенно выше всех остальных, полученных в настоящей работе. Наблюданное увеличение  $M_c$  в ПКА можно объяснить более редким расположением имидных групп в трехмерном активаторе вследствие уменьшения содержания звеньев АКЛ в исходном сополимере.

Отличительной особенностью ПКА, полученных в присутствии трехмерных полифункциональных активаторов, является тот факт, что во

всех случаях содержание гель-фракции в *m*-крезоле составляет практически 100%. Это свидетельствует об их полностью спитом строении [10]. Как отмечалось выше, ПКА спитого строения образуются при полимеризации лактамов в присутствии и нетрехмерных полифункциональных активаторов, но в этом случае они всегда содержат в своем составе золь-фракцию (табл. 2).

ПКА, полученные в присутствии трехмерных активаторов, существенно отличаются от ПКА с линейным, хаотично разветвленным и частично спитым строением по своим термомеханическим характеристикам. Из представленных на рисунке данных видно, что полученные ПКА характеризуются наличием области высокоэластической деформации в интервале 220–300°, которая практически отсутствует у ПКА с содержанием гель-фракции вплоть до 80–85%. Отсутствует область высокоэластичной деформации также у ПКА, полученных в присутствии спитых олигомерных активаторов [4–6].

Для полностью спитых ПКА четко прослеживается закономерность повышения температуры текучести  $T_t$  с увеличением исходной функциональности и концентрации ПАКЛ. На характер термомеханических кривых оказывает влияние ММ спивающего реагента: чем она выше, тем ниже  $T_t$ . Термомеханические кривые ПКА, полученного в присутствии спитых сополимеров АКЛ, аналогичны представленным на рисунке, причем  $T_t$  достигает в ряде случаев температуры разложения ПКА.

Полученные полимеры представляют, на наш взгляд, новый класс спитых ПА-материалов, обладающих высокой удельной ударной вязкостью и теплостойкостью. Изделия из таких полимеров способны сохранять целостность формы выше 220° благодаря переходу ПКА в высокоэластическое состояние, что расширяет область применения ПКА как конструкционного материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Котельников В. А., Волкова Т. В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 10. С. 1856.
2. Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Зайцев В. И., Шлейфман Р. Б., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1257.
3. Павлова С. А., Фрунзе Т. М., Дубровина Л. В., Курашев В. В., Зайцев В. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 22.
4. Пат. № 59-96130 Япония // РЖХим. 1985. № 8. С. 468.
5. Пат. № 59-96130 Япония // РЖХим. 1985. № 8. С. 466.
6. Пат. № 4490520 США // РЖХим. 1985. № 14. С. 451.
7. Регель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. № 1. С. 101.
8. Шлейфман Р. Б., Цуцурэн С. В., Аскадский А. А., Дубовик И. И., Васильев В. Г., Казанцева В. В., Бычко К. А., Курашев В. В., Фрунзе Т. М., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2089.
9. Frunze T. M., Kotelnikov V. A., Volkova T. V., Kuřashev V. V. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. P. 1076.
10. Данилевская Л. Б. // Дис. ... канд. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1987. С. 54.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
22.10.90

V. V. Kurashov, V. A. Kotel'nikov, R. B. Shleifman,  
S. V. Tsutsuman, A. A. Askadskii, V. G. Vasil'ev,  
V. V. Kazantseva, K. A. Bychko

#### SYNTHESIS AND APPLICATION IN ANIONIC POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM OF THREE-DIMENSIONAL ACTIVATORS ON THE BASE OF N-ACRYLOYL CAPROLACTAM

##### Summary

Synthesis of PA by anionic polymerization of caprolactam in the presence of new macromolecular polyfunctional activators of the three-dimensional structure is described. Such PA have the network structure (gel fraction content in cresol is equal to 100 weight%). The length of the chain fragment between crosslinks is equal to 9850–18500. Synthesized PA have the high specific Izod impact strength (12–34 kJ/m<sup>2</sup>) and are rubbery-like in the 220–300° range.