

УДК 541.64.542.954

## СИНТЕЗ СПИТЫХ "RIM-NYLON" БЛОК-СОПОЛИАМИДОВ<sup>1</sup>

© 1995 г. В. А. Котельников, Н. Н. Сурин, С. Г. Черепанов, И. Е. Персиц,  
Л. Б. Данилевская, И. О. Конова, В. В. Гавриленко, Л. А. Чекулаева

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 03.11.94 г.

С использованием в качестве сшивающих агентов аминов различной природы и функциональности методом анионной полимеризации лактамов синтезированы структурированные блок-сополиамидоэфиры с содержанием гель-фракции, не превышающей 80%. На модельных реакциях исследована кинетика аминолиза сложноэфирных и имидных групп, участвующих в процессе структурирования блок-сополиамидоэфиров. Определена энталпия образования амидной связи  $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{f}}G^{\circ}$ , составившая 85.7 и 127.8 кДж/моль соответственно. Установлено, что скорость реакций определяется основностью используемого амина: максимальная скорость наблюдается при  $pK_a = 9 - 10$ , а при  $pK_a < 4$  рассматриваемые реакции при 160°C не имеют места. Изучены возможности катализа исследуемых процессов и показано, что среди выбранных соединений (лактаматов металлов I - II групп, алcoxидов металлов, кислот Льюиса и т.д.) наибольшей каталитической активностью обладает  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . Предложены пути получения "RIM-Nylon" блок-сополиамидов полностью сшитой структуры.

Получивший в последние годы широкое развитие синтез блок-сополиамидов методом реакционного инжекционного формования (RIM-процесс) обусловлен как исключительной эффективностью изготовления конструкционных изделий сложной конфигурации, так и высокими физико-механическими свойствами образующихся материалов [1 - 6].

Дальнейшее развитие RIM-метода синтеза блок-сополиамидов происходит в направлении интенсификации процесса (использовании более эффективных катализаторов, чем  $\text{Mg}$ -галоидлактамы), в изменении природы и функциональности применяемых преполимеров, в получении структурированных сшитых полимерных материалов.

Так описаны способы получения структурированных блок-сополиамидов путем использования в качестве олигомеров полиоксиалкиленов с двумя или тремя концевыми  $\text{NH}_2$ -группами, сшивающихся ди(поли)изоцианатами [7] или бис-лактамами [8]. Известен также способ получения сшитых блок-сополиамидов путем использования таких полифункциональных сшивающих агентов, как простые и сложные полизифирамины, полизиленполиамины, содержащие более двух первичных или вторичных аминогрупп [9].

В последние годы разработан способ получения сшитого поликарбоната со 100%-ным содержанием гель-фракции [10 - 12]. Полимер син-

тезирован анионной полимеризацией ε-капролактама в присутствии полифункциональных макромолекулярных активаторов на основе N-акрилоил-ε-капролактама и сшивающих агентов (диаминов). Образование в полимере хотя и редкосетчатой, но полностью сшитой структуры приводит к 10-кратному увеличению ударной вязкости по сравнению с несшитым поликарбонатом. Структурированный таким способом поликарбонат по своим прочностным характеристикам приближается к "RIM-Nylon" блок-сополиамидоэфирам.

Можно было бы ожидать, что формирование в последних подобной структуры приведет к дальнейшему улучшению их физико-механических характеристик, что является важной задачей.

Цель настоящей работы – установление возможности синтеза структурированных сшитых блок-сополиамидов с максимальным содержанием гель-фракции. Получение сшитых систем основано, на высокой реакционной способности концевых имидных групп макромолекулярного полифункционального активатора анионной полимеризации ε-капролактама при взаимодействии со сшивающими агентами. В качестве сшивающих агентов были использованы низкомолекулярные и олигомерные ди- и тетраамины различной основности в количестве от 10 до 50 мол. % по отношению к имидным группам макромолекулярного активатора процесса. Активатором являлся полиоксипропилентриимид (ППИ), полученный этерификацией полиоксипропилентриола ( $M = 6.9 \times 10^3$ ) N, N-изофталоил-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4252).

Таблица 1. Влияние условий синтеза блок-сополиамидов при  $T_0 = 150^\circ\text{C}$  на скорость процесса и содержание гель-фракций в образующихся сополимерах

Опыт, №	$\epsilon$ -Капролактам, мас. %	ППИ, мас. %	Концентрация имидных групп, мол. %	Сшивающий агент	[CO-N-CO] : [NH <sub>2</sub> ], мол. доли	Катализатор и его количество, мол. доли	Время половинного превращения $\tau_{0.5}$ , мин	Выход блок-сополимера по экстракции, %		Содержание гель-фракций, мас. %
								водой	этанолом	
1	100	-	0.31*	-	-	I; 0.3	2.4	95.8	95.8	88.0
2	82.1	17.9	0.96	-	-	I; 0.45	0.4	94.6	94.4	52.0
3	85	15	0.78	-	-	III; 0.4	6.5	94.2	94.0	51.2
4	80	10 + 10	0.52	ППА	0.5 : 0.5	I; 0.4	1.0	92.8	88.6	9.5
5	80	6 + 14	0.31	ППА	0.67 : 0.33	То же	1.7	94.7	94.6	29.3
6	85	15	0.78	ГМД	0.81 : 0.19	»	4.0	95.4	96.5	43.0
7	85	15	0.78	ГМД	0.81 : 0.19	»	3.5	95.9	95.5	38.1
8	85	15	0.78	ГМД	0.86 : 0.14	»	2.0	Не определяли	Не определяли	64.6
9	85	15	0.78	ГМД	0.81 : 0.19	»	0.8	То же	То же	75.4
10	85	15	0.78	ГМД	0.71 : 0.29	»	1.1	»	»	78.4
11	85	15**	0.81	ГМД	0.86 : 0.14	II; 1.0	0.5	»	»	73.1
12	85	15**	0.81	ГМД	0.71 : 0.29	То же	0.5	»	»	78.5
13	85	10**	0.51	ГМД	0.7 : 0.3	»	1.5	»	»	74.4
14	85	20**	1.15	ГМД	0.7 : 0.3	»	0.4	»	»	75.8
15	85	15	0.78	ТА	0.89 : 0.11	I; 0.4	0.4	93.4	»	49.0
16	85	15	0.78	ТА	0.67 : 0.33	То же	0.5	93.3	»	44.0
17	85	15	0.78	ТА	0.55 : 0.45	»	1.1	95.6	»	29.3
18	85	15***	0.39	ТА	0.89 : 0.11	»	0.4	97.0	»	59.0

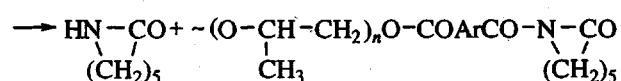
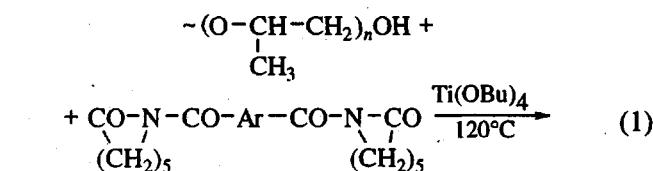
Примечание. В опытах 6 и 7 начальная температура реакции  $120^\circ\text{C}$ . ТА – 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид.

\* N, N', N"-тримезиноил-тер- $\epsilon$ -капролактам.

\*\* Полиоксипропилентриимид, полученный взаимодействием полиоксипропилентриола с 2,4-толуилендиизоцианатом при мольном соотношении [ОН] : [NCO] = 1 : 2.04.

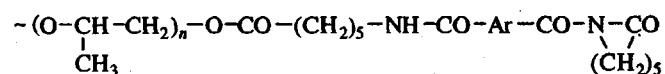
\*\*\* Получен этерификацией полиоксипропилентриола с  $M = 6.9 \times 10^3$  N,N'-изофталоил-бис- $\epsilon$ -капролактамом, взятым в мольном соотношении [ОН] : [имид] = 1 : 1.5.

бис- $\epsilon$ -капролактамом (мольное соотношение [ОН] : [имид] = 1.0 : 2.04):



При разработке катализитического способа этерификации олигодиолов бис-имидами нами было установлено, что на ~80 - 85% реакция протекает по схеме (1) и на 15 - 20% через раскрытие эндо-

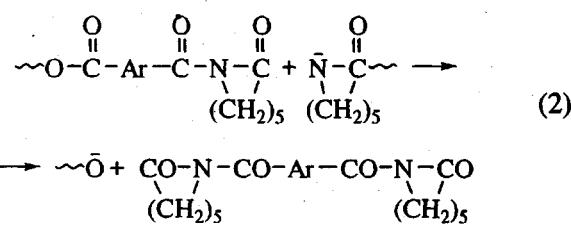
циклической амидной связи с образованием концевого звена



Взаимодействие макромолекулярного активатора со сшивающим агентом осуществляли до введения катализатора полимеризации  $\epsilon$ -капролактама (за исключением опытов 4 и 5, табл. 1). В качестве катализаторов анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама использовали лактамы некоторых металлов: лактамат MgBr(I), лактамат Na(II), билактамат Mg(III), лактамат MgCl(IV). Скорость полимеризации оценивали по времени половинного превращения  $\tau_{0.5}$ .

Исследовали влияние на скорость полимеризации, глубину превращения мономера и содержание гель-фракции в образующихся блок-сополиамидоэфирах нуклеофильности (основности) аминов, мольного соотношения  $[NH_2]$  : [имид], функциональности аминов, содержания макромолекулярного активатора, природы катализатора синтеза, температуры. Полученные результаты приведены в табл. 1 в сопоставлении с данными по синтезу гомополиамидов и блок-сополиамидов без применения сшивающих агентов (опыты 1 - 3). Как можно видеть, в присутствии низкомолекулярного трехфункционального активатора ( $N, N', N''$ -тримезиноил-тер- $\epsilon$ -капролактама) образуется поликапропамид с высоким содержанием гель-фракции (88%). Появление нерастворимой фракции, как известно, обусловлено межцепным обменом, протекающим по механизму анионной полимеризации лактамов в разветвленных цепях макромолекул [13].

В случае использования макромолекулярного активатора той же функциональности (опыты 2, 3) независимо от природы катализатора содержание нерастворимой фракции в образующихся блок-сополимерах понижается до 51 - 52%. Такое понижение гель-фракции в образцах опытов 2 и 3, по всей вероятности, можно объяснить существенным увеличением межузлового расстояния в сшитых цепях вследствие применения макромолекулярного активатора процесса. Другой причиной наблюдаемого эффекта могут служить различия в строении концевых функциональных групп используемых активаторов. При получении преполимера ППИ из полиоксипропилентриола и бис-имида (уравнение (1)) в цепи образуются сложноэфирные группы, которые в условиях реакции полимеризации могут подвергаться нуклеофильной атаке аниона лактама или ионной пары (в случае катализатора III), приводящей к разрыву растущей цепи



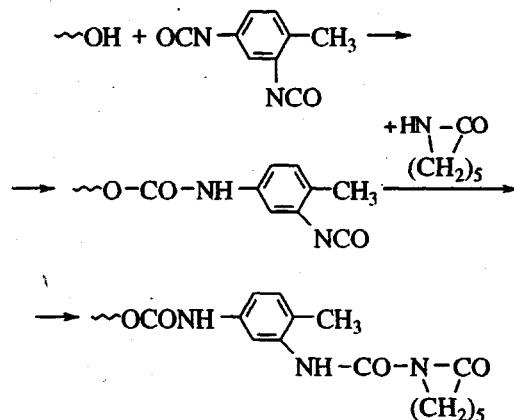
Применение в качестве сшивающего агента полиоксипропилентриамина (**ППА**) с  $M = 6 \times 10^3$  (опыты 4, 5) приводит к еще более существенному понижению содержания нерастворимой фракции образующихся полимеров, что может быть результатом еще большего увеличения межузлового расстояния в сшитых структурах. Необходимо отметить, что в опытах 4 и 5 не проводили предварительного взаимодействия соединений, содержащих аминные и имидные группы: отдельно приготовленные растворы олигомеров в  $\epsilon$ -ка-

пролактаме, один из которых (ППА) содержал катализатор процесса, смешивали непосредственно перед полимеризацией мономера при 150°C. В этих условиях даже при соотношении  $[CO-N-CO] : [NH_2] = 1$  (опыт 4) не происходит резкого ингибирования процесса ( $\tau_{0.5} = 1\text{мин}$ ), хотя конверсия мономера несколько уменьшается. Это указывает на то, что в условиях реакции скорость роста полиамидной цепи выше, чем скорость реакции аминолиза имидных групп преполимера. По разности содержания экстрагируемых водой и спиртом веществ видно, что значительная часть ППА (около 40% от исходного) не связывается с образующимся продуктом.

Несколько иную картину можно наблюдать при использовании в качестве сшивающего агента низкомолекулярного алифатического диамина — гексаметилендиамина (ГМД, табл. 1, опыты 6 - 14). В большинстве опытов содержание гель-фракций в образующихся блок-сополиамидоэфирах достигает 70 - 80%.

Понижение начальной температуры синтеза до 120°C (опыты 6, 7) приводит как к заметному понижению скорости процесса ( $\tau_{0.5} = 3.5 - 4$  мин), так и к уменьшению содержания нерастворимой фракции.

Из опытов 8 - 10 видно, что с увеличением концентрации диамина от 14 до 29 мол. % по отношению к имидным группам наблюдается повышение содержания гель-фракций полимеров. При этом введение сшивающего агента не приводит к заметному изменению скорости процесса и глубины превращения мономера. В опытах 11 - 14 была использована другая катализитическая система: в качестве катализатора -  $\text{Na}-\epsilon\text{-капролактам}$ , а активирующими группами преполимера являлись  $N$ -карбамоил- $\epsilon$ -капролактамные. Последние были получены в результате взаимодействия концевых  $\text{OH}$ -групп исходного полиоксипропилентриола с  $M = 6900$  с диизоцианатом и последующим присоединением капролактама ко второй изоцианатной группе:



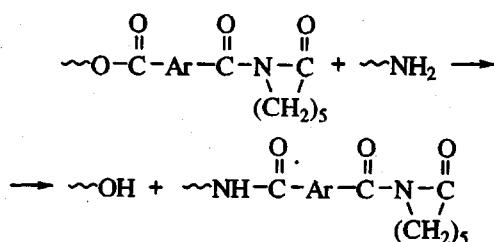
Применение такой катализитической системы, как видно из табл. 1, не приводит к сколько-

нибудь заметному изменению содержания гель-фракции в образующихся сополимерах.

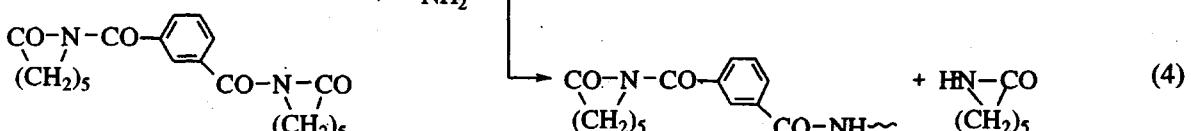
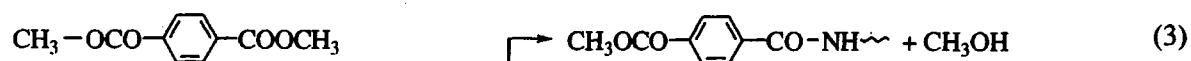
При использовании в качестве сшивающего агента ароматического тетраамина (табл. 1, опыты 15 - 18), наблюдается существенное уменьшение содержания нерастворимой фракции полимеров по сравнению с опытами 8 - 14. Более того, при увеличении мольного содержания  $\text{NH}_2$ -групп с 11 до 45% по отношению к исходной концентрации имидных групп преполимера происходит понижение содержания гель-фракции с 49 до 29%.

Причинами такого изменения содержания нерастворимой фракции в образующихся сополиамидоэфирах, по нашему мнению, могут быть следующие: вследствие пониженной основности ароматического амина по сравнению с ГМД не все  $\text{NH}_2$ -группы в тетраамине участвуют в реакции аминолиза имидных структур; помимо выше-

рассмотренной реакции (2) возможен также аминолиз сложноэфирной связи концевого звена преполимера [14]



Для установления влияния природы и функциональности применяемых сшивающих агентов на аминолиз сложноэфирной и имидной связей в настоящей работе с помощью дифференциальной изотермической калориметрии были изучены модельные реакции



Прежде всего рассмотрим реакцию аминолиза сложноэфирной связи (реакцию (3)). На рис. 1 представлены кинетические кривые тепловыделения в результате реакции между диметилтерефталатом и ГМД. Выделяющееся в результате реакции тепло и количество образовавшегося метанола, определенное методом газовой хроматографии, свидетельствуют о протекании реакции в

условиях, близких к условиям синтеза структурированных блок-сополиамидов.

Применение катализатора I (катализатор синтеза блок-сополиамидов) в рассматриваемой реакции приводит, как это видно из рис. 1 (кривая 2), к увеличению скорости и глубины протекания процесса. Полученные данные указывают на то, что и при синтезе блок-сополиамидов в присутствии алифатических аминов может протекать реакция аминолиза сложноэфирных групп макромолекуллярного активатора процесса.

Из рисунка 1 также следует, что время полувинного превращения сложноэфирной связи в амидную составляет не менее 5 мин, что значительно больше аналогичной характеристики при синтезе блок-сополиамидов (табл. 1, опыты 8 - 14). Кроме того, как будет показано ниже, скорость аминолиза имидных групп гексаметилендиамином (реакция (4)) существенно превосходит скорость реакции (3). Учитывая изложенное выше, следует признать, что вклад реакции (3) в процесс синтеза сшитых блок-сополиамидов не может быть значительным.

В случае ароматических аминов (бензидин, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид) аминолиз диметилтерефталата не происходит даже в присутствии таких соединений, как Mg-галогенлактамы.

На рис. 2 приведены результаты исследования кинетики второй модельной реакции — взаимо-

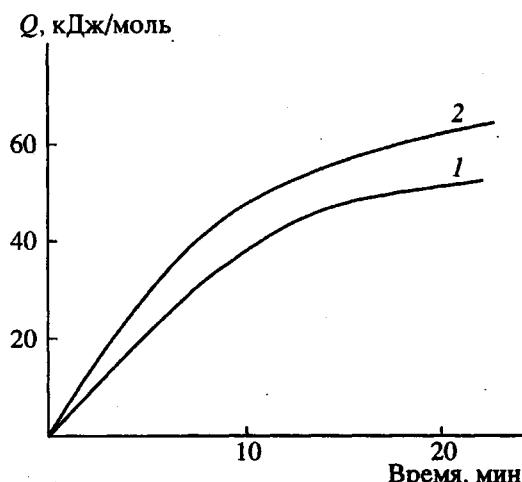


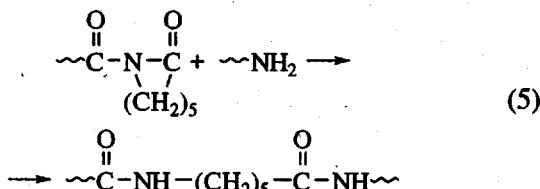
Рис. 1. Кинетика аминолиза диметилтерефталата гексаметилендиамином при 160°C. 1 - без катализатора, 2 - в присутствии 0.05 моль/л I.  $[\text{OCO}] : [\text{NH}_2] = 2 : 1$ .

действия между N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактамом и аминами различной природы и функциональности. Видно, что во всех случаях реакция (4) протекает со значительно более высокой скоростью, чем реакция (3). Среди исследованных аминов ГМД обладает наибольшей реакционной способностью (кривая 1), что, очевидно, обусловлено его более высокой основностью по сравнению с ароматическими аминами.

Особо следует остановиться на различиях в теплоте реакции  $Q_p$ , зависящей, как это видно из рис. 2, от основности амина. Очевидно, эти различия могут быть связаны: с различиями в энергии образования амидной связи ближнего порядка



(как и с различиями в энергии разрыва связи H-NH-); с различной реакционной способностью NH<sub>2</sub>-групп в ди- и тетрааминах, приводящей к тому, что в условиях эксперимента не все функциональные группы участвуют во взаимодействии с имидными группами. Кроме того, необходимо иметь в виду, что помимо реакции (4) возможна также нуклеофильная атака неподеленной электронной пары азота на эндоциклический карбонильный атом углерода концевой имидной группы, приводящая к раскрытию лактамного цикла [14, 15]



Такой характер взаимодействия исходных соединений может привести к изменению наблюдаемой теплоты реакции. Однако, как по нашим данным, так и по данным [15], реакция между аминными и имидными группами протекает более чем на 80% по типу нуклеофильного замещения; поэтому вклад реакции (5) в изменение теплоты процесса может быть незначительным.

Для оценки глубины протекания реакции (4) нами проведен количественный анализ на содержание NH<sub>2</sub>-групп в продуктах взаимодействия. Как было установлено, во всех опытах, представленных на рис. 2, за исключением опытов с ГМД (кривые 1, 1'), продукты реакции содержат аминогруппы. Так, в продуктах реакции изофталоил-бис-капролактама и тетраамина (кривая 3) содержание NH<sub>2</sub>-групп составило  $4.79 \times 10^{-4}$  г экв/г. Это свидетельствует о том, что из четырех аминогрупп тетраамина в реакции участвует не более двух, чему соответствует  $Q_p = 62.9$  кДж/моль. В присутствии катализатора синтеза блок-сополиамидов (I) скорость модельной реакции (4), как видно из рис. 2, увеличивается независимо от при-

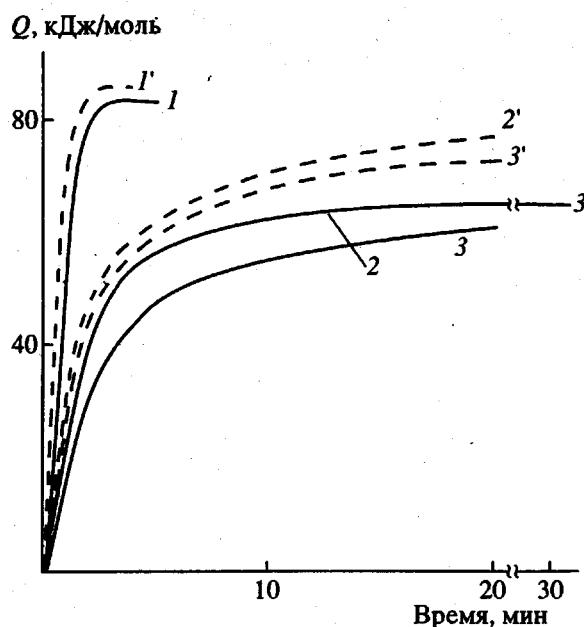


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактама с 1,6-гексаметилендиамином (1, 1'), бензидином (2, 2') и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом (3, 3') при 160°C. 1 - 3 - без катализатора, 1' - 3' - в присутствии I с концентрацией 0.05 моль/л. [CONCO] : [NH<sub>2</sub>] = 2 : 1.

роды используемого амина. При этом если при использовании алифатического амина (рис. 2, кривые 1, 1') теплота реакции изменяется незначительно (83 - 85 кДж/моль), то в случае ароматических аминов применение катализатора приводит к заметному увеличению  $Q_p$  по сравнению с теми же опытами без катализатора. Так, для кривых 2, 2' и кривых 3, 3'  $\Delta Q_p$  составляет ~11.5 кДж/моль. Исходя из 100% глубины превращения, по полученным данным была рассчитана энталпия реакции между 1,6-гексаметилендиамином и N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактамом, приводящей к образованию амидной связи Ar-CO-NH-Alk, которая составила 85.7 кДж/моль.

Высокая инициирующая способность катализатора I в анионной полимеризации лактамов не позволяет использовать его в условиях эксперимента в качестве катализатора реакции аминолиза бис-имидов. В настоящей работе предпринята попытка поиска других соединений, катализирующих взаимодействие ароматических аминов с имидами. В качестве катализаторов реакции были использованы аллоксидные соединения металлов, нашедшие применение в процессе перетерификации, кислоты Льюиса, глимы и др.

На рис. 3 приведены кинетические кривые аминолиза N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактама под действием аминов в присутствии соединений различной химической природы. Как можно

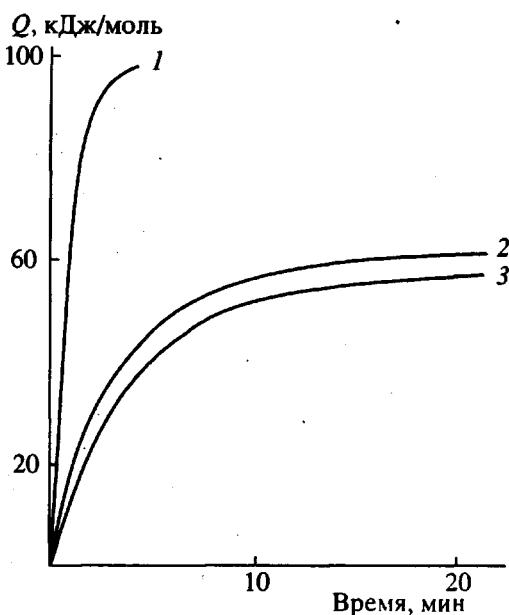


Рис. 3. Влияние природы катализатора на кинетику реакции аминолиза N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактама 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом при 160°C. 1 – в присутствии 0.10 моль/л  $Ti(OBu)_4$ ; 2 – в присутствии соединений:  $PhOCu(PPh_3)_2$ , диглима,  $Co[Al(\text{изо}-OC_3H_7)_4]_2$ , III, алcoxидов редкоземельных металлов (Y, Pr, Nd, Mo, Ln) с концентрацией 0.10 моль/л; 3 – без катализатора.

видеть из рисунка, среди рассмотренных соединений только тетрабутоксититан является эффективным катализатором исследуемой модельной реакции (более эффективным, чем катализатор I): его использование приводит к существенному увеличению скорости процесса. Результаты расчета полученных кинетических данных модельной реакции (4) для всех исследованных аминов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Ацилирование аминов N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактамом при 160°C

Образец, №	Амин	Катализатор (моль/л)	Скорость тепловыделения $v_0$ , кДж/моль с	Теплота реакции $Q_p$ , кДж/моль	Практическая функциональность аминов в реакции
1	1,6-Гексаметилендиамин*	Нет	0.93	83.0	2
2	То же	I (0.06)	2.01	85.7	2
3	Бензидин**	Нет	0.35	63.1	1
4	То же	$Ti(OBu)_4$ (0.10)	1.67	127.8	2
5	3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид***	Нет	0.38	62.9	2
6	То же	IV (0.06)	0.55	77.5	>2
7	»	$Ti(OBu)_4$ (0.10)	1.33	98.8	3

\*  $pK_{a_1}$  9.83;  $pK_{a_2}$  10.93 [16].

\*\*  $pK_{a_1}$  4.77;  $pK_{a_2}$  3.41 [17].

\*\*\*  $pK_{a_1}$  6.69;  $pK_{a_2}$  5.65;  $pK_{a_3}$  4.50;  $pK_{a_4}$  2.80 [17].

Прежде всего следует отметить, что в присутствии тетрабутоксититана ацилирование бензидина приводит к двукратному увеличению теплоты реакции (табл. 2, опыты 3 и 4). Очевидно, в отсутствие катализатора процесса в реакции участвует только одна  $NH_2$ -группа бензидина с  $pK_{a_1}$  4.77. Значение  $Q_p = 63.1$  кДж/моль соответствует теплоте реакции ацилирования одной группы  $NH_2$  бензидина (табл. 2, опыт 3). При использовании в качестве катализатора тетрабутоксититана ( $Q_p = 127.8$  кДж/моль) в реакцию вовлекается вторая группа  $NH_2$  ароматического диамина с  $pK_{a_2}$  3.41. В этом случае групп  $NH_2$  в продуктах модельной реакции не обнаружено. На основании полученных данных можно заключить, что энタルпия реакции ацилирования ароматического амина, приводящая к образованию связи  $Ar-CO-NH-Ar$ , составляет ~127 кДж/моль.

В случае 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида аминогруппы, находящиеся в *пара*-положениях, как известно, обладают большей основностью [17]. При ацилировании тетраамина, как было показано выше, в реакции в выбранных условиях участвуют лишь две аминогруппы с  $pK_a$  6.69 и 5.65. При проведении реакции в присутствии тетрабутоксититана в реакцию вовлекается третья аминогруппа с  $pK_a$  4.5. Это подтверждается количеством выделившегося в результате реакции тепла. Так, если энталпия ацилирования аминогруппы равна 127.8 кДж/моль, то теплота реакции в опыте 7 (табл. 2) составляет 77.3% от  $\Delta H$ . Иными словами, в условиях эксперимента только три аминогруппы тетраамина из четырех участвуют в исследуемой реакции.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

Алифатические амины, обладающие высокой нуклеофильностью, являются эффективными сивающими агентами полимерных цепей, содержащих имидные группы.

Для ацилирования ароматических аминов требуется более жесткие условия реакции (или применение специальных катализаторов), чем те, которые применяют в RIM-технологии синтеза блок-сополиамидов.

В изученных условиях реакции аминолиз сложноэфирной связи, приводящий к понижению гель-фракции блок-сополимера, может протекать лишь под действием аминов с  $pK_a$  9 - 10.

Основываясь на полученных результатах исследования модельных реакций (3) и (4), можно объяснить некоторые закономерности синтеза структурированных сшитых блок-сополиамидов, представленных в табл. 1.

Применение ГМД в качестве сивающего агента при синтезе блок-сополиамидов, приводящее к увеличению содержания гель-фракции в полимере с 50 до 80% (табл. 1), обусловлено высокой скоростью аминолиза имидных групп преполимера, причем в реакции участвуют обе аминогруппы. В случае использования тетраамина в условиях синтеза не все аминогруппы принимают участие во взаимодействии с имидными группами. После взаимодействия первой аминогруппы тетраамина каждая последующая реагирует со значительно меньшей скоростью, что связано с существенными различиями в значениях их основности и, очевидно, с появлением все возрастающих стерических затруднений. Можно предположить, что после ацилирования первой аминогруппы тетраамина образуется цепь с концевыми  $\text{NH}_2$ -группами, которые в течении всей реакции синтеза блок-сополимера остаются малоактивными. В этом случае можно понять, почему с увеличением концентрации тетраамина (табл. 1, опыты 15 - 17) содержание нерастворимой фракции полимера уменьшается.

По-видимому, для получения полностью сшитых блок-сополимеров недостаточно применение трехфункционального имидного преполимера и ГМД в качестве сивающего агента. Целесообразно использовать макромолекулярные активаторы с тремя или более имидными концевыми группами. В идеале это полимерные цепи, содержащие боковые ациллактамные группировки, т.е. полифункциональные макромолекулярные активаторы, подобные предложенным в работах [11 - 13]. В качестве более перспективных сивающих агентов могли бы быть использованы полифункциональные алифатические амины с  $pK_a$  9 - 10. Причем для уменьшения величины межузлового расстояния в образующихся сетках макромолекулярная масса алифатических фрагментов

между аминогруппами в таких полиаминах не должна быть большой (<100).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\epsilon$ -Капролактам дважды перекристаллизовывали из абсолютированного бензола, сушили и хранили в вакуум-шкафу при 40°C/3 мм;  $T_{\text{пл}} = 68.5 - 69^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{пл}} = 68 - 70^{\circ}\text{C}$  [18]).

$N,N'$ -Изофталоил- $\epsilon$ -капролактам получали по методике [19], дважды перекристаллизовывали из абсолютированного бензола, сушили в вакуум-шкафу;  $T_{\text{пл}} = 143.5 - 144^{\circ}\text{C}$ .

$N,N',N''$ -Тримезиноил- $\epsilon$ -капролактам синтезировали по методике [20]. Перед использованием дважды перекристаллизовывали из абсолютированного бензола, сушили при 80°C до постоянной массы,  $T_{\text{пл}} = 156.5^{\circ}\text{C}$  (156.5 - 157.5°C [20]).

1,6-Гексаметилендиамин перегоняли в токе аргона.  $T_{\text{пл}}$  соответствовала литературным данным (42°C [21]).

Бензидин очищали перегонкой в вакууме, хранили в темноте под аргоном,  $T_{\text{пл}} = 127.3^{\circ}\text{C}$  (127.5 - 128°C [21]).

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид, коммерческий продукт, очищали возгонкой, хранили в темноте в атмосфере азота,  $T_{\text{пл}} = 149.5^{\circ}\text{C}$  (149.5 - 151°C [22]).

Диметилтерефталат – товарный продукт, очищали перекристаллизацией из этанола,  $T_{\text{пл}} = 140.9^{\circ}\text{C}$  (141 - 142°C [21]).

2,4-Толуилендиизоцианат перегоняли в вакууме, хранили при пониженной температуре в инертной атмосфере.

На- $\epsilon$ -Капролактам получали по разработанной нами методике [23].

Дикарбонатам Mg синтезировали по методике [24].

Mg-Галоид(Cl, Br)- $\epsilon$ -капролактам получали по методу [25].

Бис-трифенилfosфиненоксид меди PhOCu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> получали по методу [26].

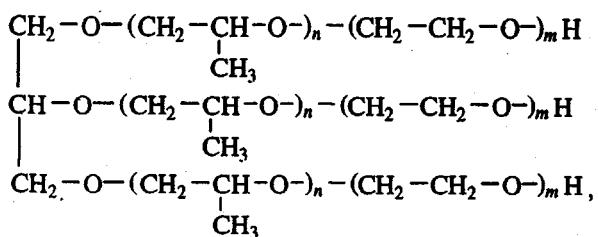
Тетраизопропоксиалиюминат кобальта(II) Co[Al(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> синтезировали по методике [27].

Смесь алcoxидов иттрия, неодима, голмия, иттербия и лютения состава (мас. %) 2.5 : 2.5 : 30 : 60 : 5 соответственно синтезировали по методике [28].

Полиоксипропилентриамин с  $M = 6.0 \times 10^3$  и содержанием аминогрупп первичных 0.6%, вторичных 0.1% – коммерческий продукт; перед употреблением сушили в вакууме при 120°C в течение 2 ч.

Полиоксипропилентриимид синтезировали по реакции этерификации соответствующего триола –

блок-сополимера пропиленгликоля и окиси этилена (18%) формулы



$M = 6.9 \times 10^3$  с N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактамом в присутствии 0.02 моль/л  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  при 100 - 110°C в течение 15 - 20 мин. Исходное мольное соотношение  $[\text{ОН}] : [\text{имид}] = 1 : 2.04$ . ММ образующегося макромолекулярного трехфункционального преполимера составила  $7.7 \times 10^3$ . Перед употреблением преполимер сушили в вакууме (3 мм) при 120°C в течение 2 ч.

Синтез блок-сополимеров проводили путем смешения двухкомпонентной системы, состоящей из раствора преполимера в ε-капролактаме, куда вводили сшивающий агент, и раствора катализатора анионной полимеризации в ε-капролактаме; компоненты предварительно нагревали до 150°C. Смесь перемешивали в течение 10 - 15 с и проводили полимеризацию в псевдоадиабатическом режиме. К концу реакции температура поднималась на 20 - 25°C.

Кинетику модельных реакций аминолиза диметилтерефталата и N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактама изучали на дифференциальном изотермическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации по методике [29]. Катализатор вводили в виде растворов солей в N-метилпирролидоне, запаянных в стеклянные ампулы. Мольное отношение  $[-\text{O}-\text{CO}] : [\text{NH}_2]$  и  $[\text{имид}] : [\text{NH}_2]$  составляло 2 : 1.

Содержание гель-фракции полимеров определяли по методике [11], а  $[\text{NH}_2]$ -групп в продуктах модельных реакций – по работе [30].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabbert J.D. SAF Technical Paper Series. 1982. № 820420.
2. Hedrick R.M., Gabbert J.D., Wohl M.H. // Polym. Chem. and Eng. Symp. 186th Meet. Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1985. P. 135.
3. Macosko C.W. // Plastics Eng. 1983. V. 25. № 4. P. 31.
4. Russo S. // IUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Prepr. Kyoto, 1988. P. 94.
5. Фролов В.Г., Малкин А.Я., Леонтьева Н.В., Демина М.И. Обзор. инф. Сер. Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1984. С. 1.
6. Фролов В.Г., Малкин А.Я., Леонтьева Н.В. Реакционное литьевое формование изделий. М.: ВИНИТИ, 1987. С. 3.
7. Ogasa M., Nishiyama M., Ohtsuki K. Eur. pat. 88560. 1983.
8. Meyer R.V., Fahnler F., Dhein R., Michael D., Weirauch K., Schaefer W. Pat. 3425318 DE. 1986.
9. Gabbert J.D., Hedrick R.M. Eur. pat. 149986. 1985.
10. Курашев В.В., Шлейфман Р.Б., Цуцурэн С.В., Котельников В.А., Аскадский А.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 121.
11. Курашев В.В., Котельников В.А., Шлейфман Р.Б., Цуцурэн С.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г., Казанцева В.В., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1956.
12. Аскадский А.А., Бычко К.А., Коврига О.В., Цуцурэн С.В., Шлейфман Р.Б., Курашев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2477.
13. Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Зайцев В.Н., Шлейфман Р.Б., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1257.
14. Tani H., Oguni N., Araki T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. P. 1245.
15. Stehlícek J., Sebenda J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. V. 45. P. 2524.
16. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976. С. 181.
17. Балатинская Л.Н., Миляев Ю.Ф., Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Кериселидзе М.К., Табидзе Р.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 338. № 4. С. 862.
18. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 22.
19. Мива С., Кудзэ К. Пат. 19714 Япония. 1970.
20. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Шлейфман Р.Б., Данилевская Л.Б. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 519.
21. Справочник химика. М.; Л.: Госхимиздат, 1951. Т. 2. С. 364.
22. Foster R.T., Marvel C.S. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 2. P. 417.
23. Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А., Васильева Т.Ю., Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В. Пат. 1774940 АЗ СССР // Б. И. 1992. № 41.
24. Захаркин Л.И., Фрунзе Т.М., Гавриленко В.В., Курашев В.В., Чекулаева Л.А., Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Марков А.В., Папков В.С., Ильина М.Н. А. с. 1502566 СССР // Б. И. 1989. № 31.
25. Захаркин Л.И., Фрунзе Т.М., Гавриленко В.В., Курашев В.В., Чекулаева Л.А., Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Марков А.В., Юрьев Ю.П., Бояркин М.А., Жебаров О.Ж., Егоров А.М. А. с. 1641824 СССР // Б. И. 1991. № 14.
26. Kubota M., Jamamoto A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. № 10. P. 2909.
27. Singh I.V., Jain N.C., Mehrotra R.C. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1979. V. 9. № 1. P. 79.
28. Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А., Савицкая И.А., Гарбузова И.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. Т. 41. № 11. С. 1957.
29. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Фрунзе Т.М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 365.
30. Мизеровский Л.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново: Химико-технологический институт, 1982.

## Synthesis of Cross-Linked Nylon RIM Block Copolyamides

V. A. Kotel'nikov, N. N. Surin, S. G. Cherepanov, I. E. Persits, L. B. Danilevskaya, I. O. Konova,  
V. V. Gavrilenko, and L. A. Chekulaeva

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – Cross-linked polyamide-block-polyesters with the content of gel fraction not greater than 80% were prepared by anionic polymerization using amines of different nature and functionality as cross-linking agents. Kinetics of aminolysis of ester and imide groups involved in the cross-linking of polyamide-block-polyesters was studied in model reactions. The enthalpy of formation of ArCONHAlk and ArCONHAr amide bonds was determined to be 85.7 and 127.8 kJ/mol, respectively. It was found that the reaction rate is determined by the basicity of amine: maximum rate is observed at  $pK_a$  9 to 10, whereas, at  $pK_a < 4$  and  $160^\circ\text{C}$ , these reactions do not take place. Possibilities for the catalysis of the studied processes were examined and it was shown that, among the chosen compounds (lactarnates of I - II group metals, metal alkoxides, Lewis acids, etc.),  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  shows the highest activity as a catalyst. The methods of preparing Nylon RIM block copolyamides of completely cross-linked structure are described.