

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ БЛОКОВ АРАМИДА И БЛОКОВ ПОЛИ(6-ГЕКСАНЛАКТАМА)¹

© 1996 г. Мирослав Марек

Институт химии полимеров Академии наук Чешской республики
162 06 Прага, Чешская республика

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Синтезированы низкомолекулярные ароматические полиамиды *мета*-типа с N-ацил-6-гексанлактам концевыми группами и использованы в качестве инициаторов анионной полимеризации 6-гексанлактама. Полученные блок-сополимеры исследованы при помощи ДСК, ТГА, рентгеновского рассеяния и микроскопии пленок, отлитых из раствора. Проведено сравнение со смесью соответствующего полиарамида и полиамида-6, приготовленной в тех же условиях.

ВВЕДЕНИЕ

Получение блок-сополимеров на основе поли(6-гексанлактама) (ПА-6) и ароматических полиамидов является способом модификации термических, механических и адгезионных свойств алифатических полиамидов [1 - 5]. Обычно такие блок-сополимеры получают путем связывания заранее приготовленных блоков с реакционноспособными концевыми группами [3]. Однако этот метод ограничен выбором реакционной среды, в которой были бы растворимы ароматический и алифатический олигоамиды. Интересным способом получения сополимеров, состоящих из блоков арамида и ПА-6, является сополимеризация N-(4-аминобензоил)-6-гексанлактама с 6-гексанлактамом (ГЛ) [6, 7]. Но этот метод также ведет к образованию гополимеров и статистических сополимеров.

В настоящей работе предложен способ получения триблок-сополимеров ПА-6-полиарамид-ПА-6 путем анионной полимеризации ГЛ, при этом в качестве инициатора использован растворимый в ГЛ олигомерный арамид *мета*-типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомеры и модельные вещества

N,N'-бис{4-[(гексагидро-2-оксо-2Н-азепин-1-ил)карбонил]фенил}изофталаамид (соединение 3, на схеме). 5 Ммоль изофталаилхлорида растворяли в 10 мл N-метилпирролидона (МП), добавляли 10.2 ммоль пиридина, смесь охлаждали до 0°C и затем по капле добавляли раствор 10 ммоль N-(4-аминобензоил)-6-гексанлактама [6] в 10 мл МП. Смесь нагревали до температуры окружающей

среды и выдерживали в течение 15 ч, затем осаждали в воду, подкисленную HCl до pH5. Продукт отфильтровывали, промывали водой, высушивали в вакууме при 100°C и кристаллизовали из осущенного нитрометана. Выход 79%, $T_{пл}$ = 211 - 213°C.

ИК (KBr): 3320, 1540 (Амид NH), 1665 (C=O), 2860, 2925 (CH₂), 1600 см⁻¹ (C=C аром.).

ЯМР ¹H (ДМСО-d₆) (м. д.): 1.7 (12H, широкий пик, C-CH₂-C), 2.2 (3H, синглет, CH₃), 2.6 (4H, тройплет, N-CH₂), 3.8 (4H, широкий пик, COCH₂), 7.5 (4H, дублет, *n*-C₆H₄), 7.7 (1H, тройплет, *m*-C₆H₃), 8.1 (2H, дублет, *m*-C₆H₃), 8.5 (1H, синглет, *m*-C₆H₃), 10.6 (2H, синглет, CONH).

Найдено, %: C 68.28; H 5.92; N 9.26.

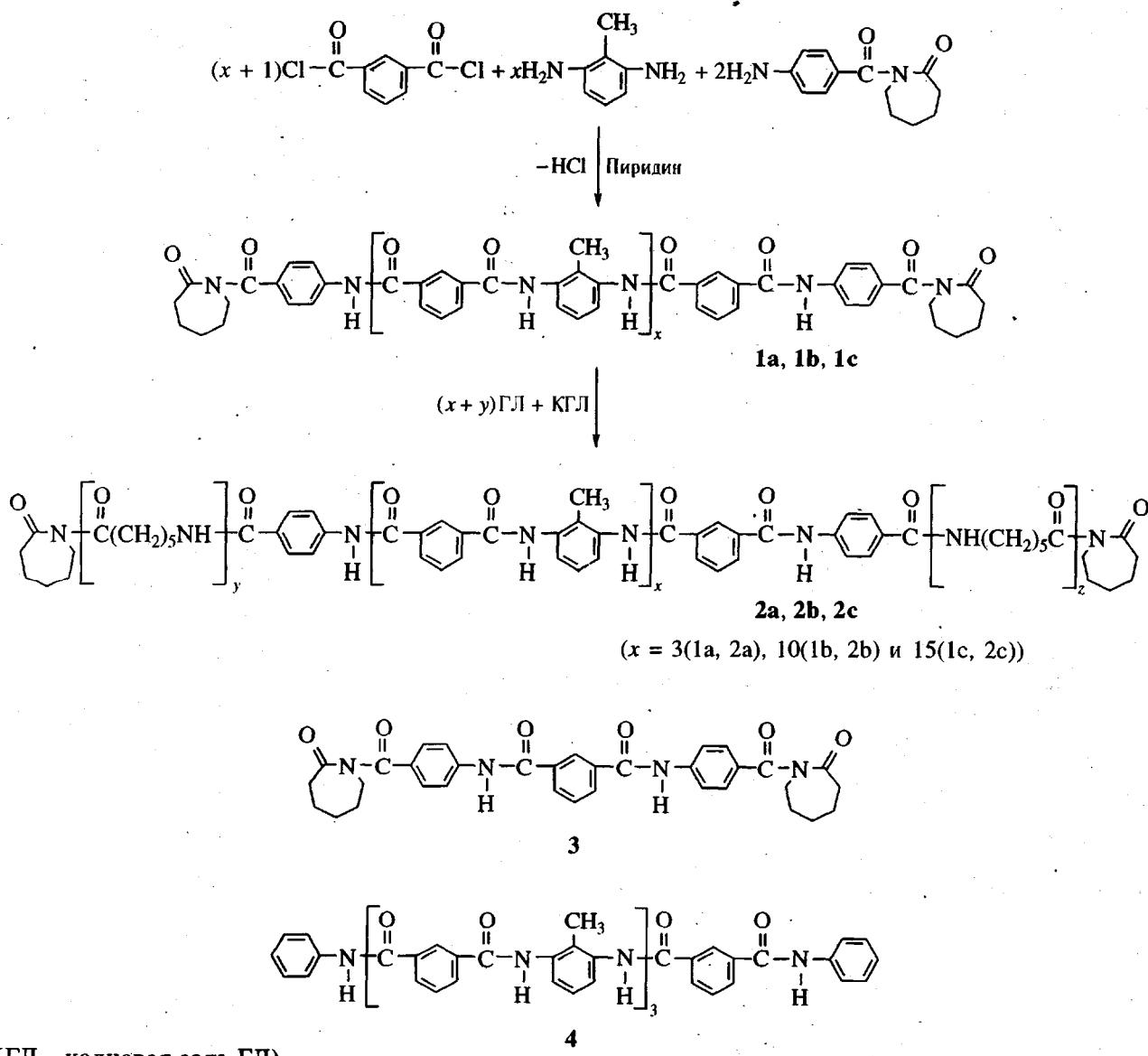
Для C₃₄H₃₄N₄O₆ (594.6)

вычислено, %: C 68.67; H 5.76; N 9.42.

Бифункциональные олигоарамидные инициаторы 1а - 1с. Изофталоилхлорид (5 ммоль) растворяли в 10 мл МП в токе осущенного Ag, охлаждали до 0°C, затем при интенсивном перемешивании 0°C последовательно добавляли пиридин (10.2 ммоль) и раствор 2,6-диаминотолуола (3.75 - 4.67 ммоль) с соответствующим количеством N-(4-аминобензоил)-6-гексанлактама в 10 мл МП. Перемешивание и охлаждение продолжали до тех пор, пока не получался гомогенный раствор. Раствор нагревали до комнатной температуры и выдерживали в течение 15 ч. Соотношение компонент выбирали в соответствии с желаемой степенью полимеризации x (схема). Арамидный инициатор осаждали в воду, подкисленную HCl до pH5, фильтровали, промывали водой и сушили при 50°C в течение 3 ч, при 100°C - 30 мин и в вакууме при 180°C - 10 мин.

Олигоарамид с концевыми группами анилина синтезировали аналогично, при этом вместо

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).



Gremo

N-(4-аминобензоил)-6-гексалактама использовали анилин

Блок-сополимеры (2а - 2с). Олигоарамидный инициатор (1а, 1б или 1с) растворяли в расплаве ГЛ при 100 (1а), 180 (1б) или 200°C (1с) в инертной атмосфере, смешивали с раствором КГЛ [8] в ГЛ при 100°C в стеклянном реакторе, который затем нагревали до температуры полимеризации в масляной бане. Продукт сополимеризации экстрагировали метанолом.

Аналогичным образом проводили полимеризацию ГЛ с образованием полимера 5 в присутствии модельного инициатора 3. Второй моделью являлась смесь 6, полученная полимеризацией ГЛ (инициатор-*N*-бензоил-6-гексанолактам [9]) в присутствии олигогамида 4. Растворение инициатора и его смешивание с раствором КГЛ в ГЛ проводили при 100°C.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре "Bruker AC-F-300" при 300.1 МГц. Экспериментальные условия и определение степени полимеризации при помощи этого метода описаны в работе [10].

Вязкость полиарамидов измеряли в растворе в ДМСО; вязкость растворимых сополимеров и ПА-6 – в растворах в *m*-крезоле при 25°C и при концентрации 0,002 г/см³.

Термогравиметрический анализ проводили при помощи анализатора 951, калориметрические измерения — при помощи ДСК-анализатора 910, подсоединенного к термическому анализатору Дюпона, в токе азота и при скорости нагревания 10 град/мин.

Таблица 1. Характеристики олигоарамидных инициаторов

| Арамид | Содержание, % | x^* | \bar{P}_n^{**} | $\eta_{\text{прив}}^{***}, \text{см}^3/\text{г}$ |
|--------|---------------|-------|------------------|--|
| 1a | 95 | 3 | 2.5 | 5.3 |
| 1b | 89 | 10 | 9.5 | 11.4 |
| 1c | 91 | 15 | 31.0 | 14.5 |
| 4 | 87 | 3 | — | 5.2 |

* Степень полимеризации, вычисленная из мольных отношений мономеров.

** Определено из спектров ЯМР ^1H .

*** $c = 0.002 \text{ г}/\text{см}^3, T = 25^\circ\text{C}$.

Рентгеновское рассеяние измеряли при помощи порошкового дифрактометра HZG4A – “Precision Mechanik”, Фрайбург.

Микрофотографии пленок, отлитых из растворов в муравьиной кислоте, были сделаны на поляризационном фотомикроскопе III (“Zeiss-Opton”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии со схемой были получены низкомолекулярные телехелевые арамидные инициаторы (1a - 1c) для последующей анионной блок-сополимеризации ГЛ. Использованные мономеры представляли собой арамиды *мета*-типа с метилзамещенными ароматическими кольцами. Это обеспечивало растворимость олигоарамидов в полярных аprotонных растворителях и в расплавах ГЛ даже в отсутствие низкомолекулярного электролита (LiCl). Монофункциональный амин – N-(4-аминобензоил)-6-гексалактам – использован как агент обрыва цепи, формирующий N-ациллактамные концевые группы – центры инициирования последующей анионной полиме-

ризации ГЛ [11]. Соотношение мономеров выбрали таким образом, чтобы достигнуть (при количественной поликонденсации) степени полимеризации \bar{P}_n , указанной в виде значений x на схеме. Как следует из данных табл. 1, выходы продукта поликонденсации составляли ~90%, приведенная вязкость возрастала при увеличении \bar{P}_n .

Помимо арамидных инициаторов 1a - 1c был синтезирован низкомолекулярный арамидный модельный инициатор 3, который использовали при полимеризации ГЛ с тем, чтобы сравнить его реакционноспособность с реакционноспособностью инициаторов 1a - 1c.

Модельный арамид 4 с концевыми группами анилина использовали для сравнения свойств его смеси с гомополимером ГЛ в сопоставлении с блок-сополимером 2a того же состава.

Блок-сополимеры и смесь гомополимеров

Так как олигоарамид *мета*-типа растворим в расплаве ГЛ, можно приготовить блок-сополимеры в отсутствие растворителя, даже если растворимость зависит от степени полимеризации арамида. Инициатор 1a ($\bar{P}_n = 3$) растворялся в ГЛ при 100°C с образованием 35%-ного раствора, в то время как 1c растворялся при 220°C только до 15%-ной концентрации. Температуры полимеризации должны были быть выбраны соответственно этому. Условия полимеризации и характеристики продуктов сополимеризации представлены в табл. 2.

Высокая конверсия ГЛ была достигнута при использовании инициатора 1a, то же наблюдали и при полимеризациях ГЛ с использованием инициатора 3 или при полимеризации ГЛ (инициатор N-бензоил-6-гексалактам) в присутствии арамида 4. С другой стороны, при сополимеризациях с высо-

Таблица 2. Условия реакции и характеристики сополимеров и модельных полимеров (продолжительность полимеризации 120 мин)

| Полимер | Условия полимеризации* | | | | Конверсия ГЛ в ПА-6 | AR** | $\eta_{\text{прив}}^{***}, \text{см}^3/\text{г}$ |
|---------|------------------------|-----|-------------|---------------------|---------------------|------|--|
| | AR_0 | [I] | [КГЛ] : [I] | $T, ^\circ\text{C}$ | | | |
| 2a | 10 | 1.9 | 1.5 | 180 | 81 | 10.1 | 101 |
| 2b | 20 | 1.8 | 1.5 | 220 | 18 | 55.9 | Нерастворим |
| 2c | 10 | 0.6 | 2.5 | 220 | 15 | 41.1 | 30 |
| 5 | 10 | 4.2 | 1.0 | 180 | 93 | 7.4 | 170 |
| 6 | 10 | 3.0 | 1.5 | 180 | 75 | 12.9 | Нерастворим |

Примечание. Для полимера 5 продолжительность полимеризации 5 мин.

* AR_0 – содержание олигоарамида в полимеризационной смеси, %; [I] – концентрация ациллактамных (инициатор) групп по отношению к ГЛ, мол. %; [КГЛ] : [I] – мольное отношение катализатора (калиевая соль ГЛ) к ациллактамным группам в полимеризационной смеси.

** Содержание арамида в экстрагируемом продукте, %.

*** *m*-Крезол, $c = 0.002 \text{ г}/\text{см}^3, T = 25^\circ\text{C}$.

комолекулярными арамидными инициаторами 1б и 1с конверсия ГЛ не превышала 20%. Возможно, это обусловлено более низкой концентрацией центров инициирования и присутствием ароматических амидных групп, которые являются более сильными N-кислотами, чем алифатические амиды, и следовательно, уменьшают концентрацию анионов лактама.

Похожее поведение наблюдали при анионной полимеризации ГЛ в присутствии ароматических полиамидов, добавленных в качестве модификаторов ПА-6 [12]. Отношение числа N-ациллактамных амидных групп к числу амидных групп арамида уменьшается с увеличением \bar{P}_n арамидного инициатора. Реакционная способность анионов ароматических амидных групп часто используется в реакциях замещения (например, [13, 14]). Аналогичным образом может происходить ацилирование арамидного блока растущей цепи ПА-6 N-ациллактамными концевыми группами в течение сополимеризации [15], что может привести к изменению структуры триблок-сополимера в результате разветвления цепи. Деградация арамида вследствие обменной реакции с амидами, которая наблюдалась при похожих условиях [12], маловероятна в нашем случае, так как арамидные инициаторы 1а - 1с или арамид 4 не содержат концевых групп, необходимых для такой реакции [16]. Поэтому была приготовлена смесь 6 на основе олигоарамида 4 и ПА-6 при тех же условиях, что и в случае получения сополимера 2а. Это обеспечивало одинаковую историю образцов при сравнении их морфологии и термических свойств.

Свойства сополимеров

Различия в растворимостях сополимеров могут быть обусловлены их составом. Как и полимер 5, сополимер 2а хорошо растворим в *m*-крезоле и не растворим в полярных аprotонных растворителях. С другой стороны, олигоарамиды 1б и 1с хорошо растворимы в МП и не растворимы в *m*-крезоле. Все сополимеры 2 растворимы в муравьиной кислоте.

На микроснимках (рис. 1) видны существенные различия в морфологии сополимера 2а и смеси 6 гомополимеров. Отлитая из раствора пленка сополимера 2а обладает мелкокристаллической структурой, схожей со структурой гомополимера ПА-6 (образец 5), полученного в присутствии модельного соединения 3. В то же время для пленки 6 характерна гораздо более грубая и неравномерная структура. Отлитые из раствора пленки сополимеров 2б и 2с с более высоким содержанием арамидных структур кажутся изотропными, если их наблюдать при том же увеличении.

По данным ДСК (рис. 2) температура плавления уменьшается в ряду полимеров 5 > 6 > 2а. По-

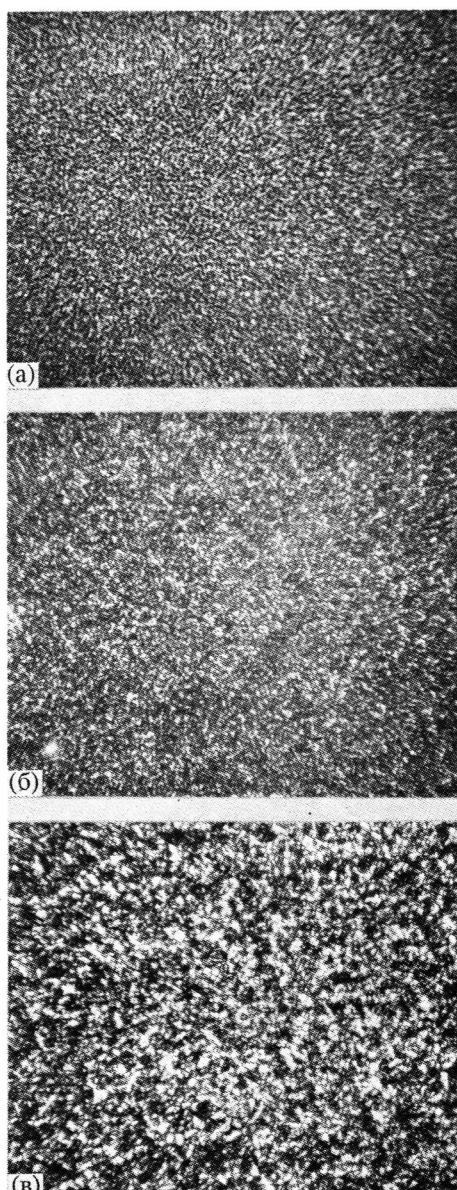


Рис. 1. Микрофотографии пленок, отлитых от раствора в муравьиной кислоте: а – блок-сополимер 2а; б – ПА-6, содержащий модельные структуры 5; в – смесь олигоарамида 4 и ПА-6 (смесь 6). Скрешенные поляризаторы. $\times 500$.

нижение T_c является типичным для триблок-структур [3]. Арамиды 1а - 1с и модельный арамид 4 не обнаруживают каких-либо переходов ниже температуры разложения.

Степень кристалличности (определенная из теплот плавления, отнесенных к теплоте плавления полностью кристаллического ПА-6 – 230 Дж/моль [17]) уменьшалась в ряду полимеров 6 (36%) \geq 5 (34%) $>$ 2а (29%). Такой же порядок был обнаружен при помощи рентгеновского рассеяния, но абсолютные значения были ниже: 6 (31%) \geq 5

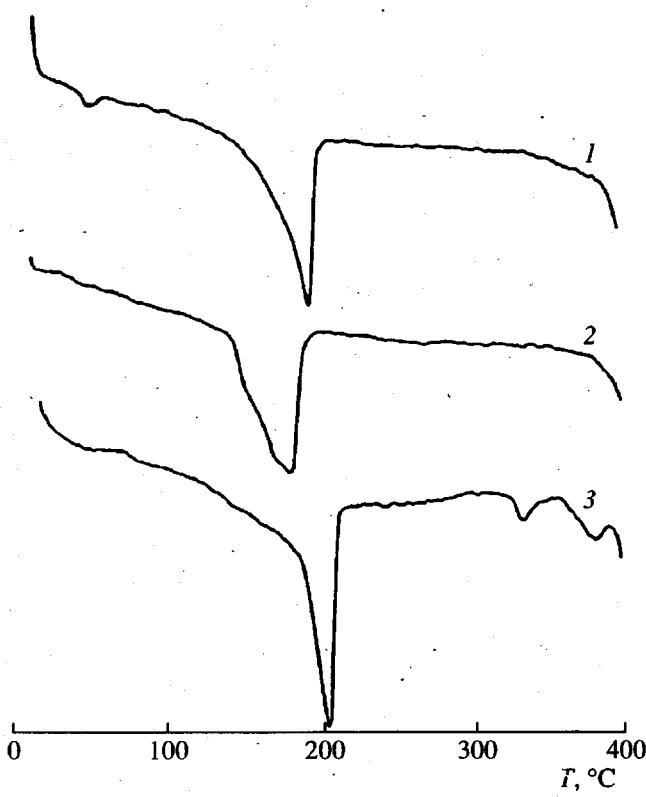


Рис. 2. Кривые ДСК: 1 – смесь 6; 2 – блок-сополимер 2а; 3 – ПА-6, содержащий модельные структуры 5. $\Delta H = 82$ (1), 66.5 (2) и 77 Дж/г (3); $T_{пл} = 197$ (1), 190 (2) и 202°C (3).

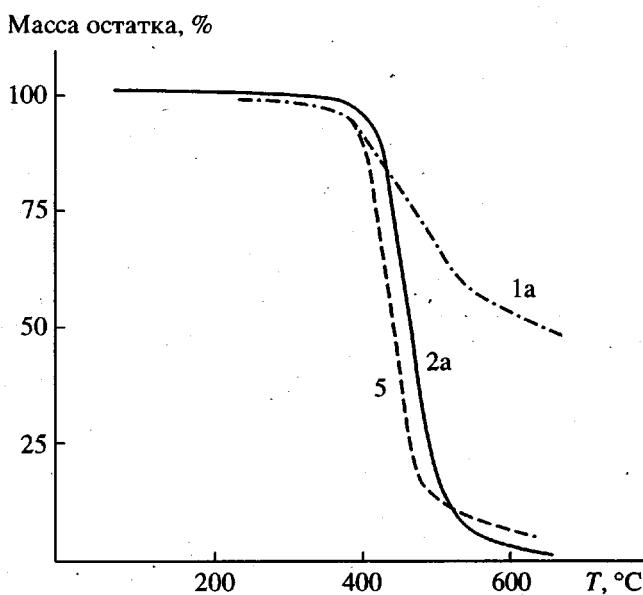


Рис. 3. Кривые ТГА олигоарамидного инициатора 1а (штрихпунктирная кривая), блок-сополимера 2а (сплошная кривая) и ПА-6, содержащего модельные структуры инициатора 3 (образец 5) (штриховая кривая). Нагревание в инертной атмосфере со скоростью 10 град/мин.

(31%) > 2а (20%). При более высоких концентрациях арамидных структур последние подавляли кристаллизацию фазы ПА-6, что наблюдалось ранее для смесей [18].

Значение T_c блок-сополимера 2а является почти таким же, как и значение T_c обычного ПА-6 или смеси 6, полученной гомополимеризацией 6-гексанолактама в присутствии модельного арамида 4. Сополимеры с более высоким содержанием ароматических структур не обнаруживают изменения теплоемкости, которые могли бы быть приписаны T_c или плавлению вплоть до достижения ими предела термической стабильности.

На рис. 3 сопоставлены кривые ТГА (нагревание в инертной атмосфере) блок-сополимера 2а, арамидного инициатора 1а и образца 5. Как видно, термостабильность низкомолекулярного арамидного инициатора 1а гораздо выше, чем температура, при которой проводили сополимеризацию (этот инициатор разрушается при 350°C). Небольшое уменьшение массы при 210°C может быть объяснено испарением следов МП.

Ниже сопоставлены температуры 20%-ной потери массы T_{20} исследуемых образцов олигоамидов и сополимеров по данным динамического ТГА в инертной атмосфере ($\Delta T = 10$ град/мин).

| Образец | 1а | 2а | 4 | 5 |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| T_{20} , °C | 422 | 415 | 436 | 395 |

Более высокая термостойкость сополимера 2а в сравнении с модельным образцом 5, видимо, обусловлена повышенным содержанием арамидных звеньев в образце 2а.

Точная структура и молекулярные характеристики синтезированных блок-сополимеров требуют дополнительного исследования. Тем не менее использованный метод может быть распространен на синтез других сополимеров, построенных из блоков алифатических полиамидов, ароматических полимочевин, полиэфирамидов, полиимидов и других полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H.H., Chu W.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 1359.
2. Wang H.H., Lin M.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 259.
3. Shu Y.C., Lin M.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. P. 180.
4. Martin R., Götz W., Vollmert B. // Angew. Makromol. Chem. 1985. B. 132. S. 91.
5. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Данилевская Л.Б., Волкова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1409.
6. Mathias L.J., Moore D.R., Smith C.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 2699.

7. Akkapeddi M.K., Housny A., Walsh M.S. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1986. V. 27. № 1. P. 120.
8. Šebenda J., Stiborová A., Lochman L., Bukař Z. // Org. Prepr. Proc. Int. 1980. V. 12. P. 289.
9. Henecka H., Kurz P. // Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie. Ed by Muller E. Stuttgart: Thieme Verlag. 1952. V. 8. P. 709.
10. Marek M., Stehlíček J., Doskočilová D. // Eur. Polym. J. (in press).
11. Šebenda J. // Comprehensive Polymer Science. Ed. by Tipper C.F.M., Bamford C.H. Oxford: Pergamon Press, 1988. V. 3. Part 1. P. 511.
12. Волкова Т.В., Курашев В.В., Конова И.О. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 25.
13. Ueta S., Lei W.Y., Koga K., Takayanagi M. // Polym. J. 1993. V. 25. P. 125.
14. Mourey T.H., Guistina R.A., Bryan T.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 45. P. 1983.
15. Stehlíček J., Danilevskaya L.B., Šebenda J. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. P. 1131.
16. Kotliar A.M. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 367.
17. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 121.
18. Kyu T., Chen T.I., Park H.-S., White J.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 20.

Synthesis and Properties of Copolymers Consisting of Aramide and Poly(6-Hexanelactam) Blocks

Miroslav Marek, Jr.

*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
162 06 Prague 6, Czech Republic*

Abstract – Low-molecular-mass aromatic polyamides of the *meta* type bearing N-acyl-6-hexanelactam end groups were prepared and utilized as initiators of the anionic polymerization of 6-hexanelactam. The resulting block copolymers were characterized by DSC, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, and microscopy of solution-cast films and compared with an aramide–polyamide 6 blend prepared under similar conditions.