

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 12, с. 2038–2041

УДК 541.64:539.2

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИКАПРОАМИД-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 1997 г. Н. Р. Ашурев, Ш. Г. Садыков, С. В. Вознесенская, Л. Р. Сайфутдинова,  
М. Абдуразаков

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан  
700128 Ташкент, ул. Абдуллы Кадыри, 7б

Поступила в редакцию 29.01.97 г.  
Принята в печать 04.03.97 г.

Изучена анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии полибутиадиена с концевыми изоцианатными группами. Установлено влияние концентрации активатора на состав, структурные особенности и релаксационное поведение образующихся сополимеров. Обнаружено наличие двух структурных модификаций блок-сополимеров, интенсивность и положение релаксационных переходов которых зависит от концентрации активатора.

В течение последних лет появился ряд работ, посвященных модификации поликапроамида (ПКА) [1–4]. Интерес к этой проблеме связан с необходимостью расширения температурного интервала эластичности ПКА. Модификация ПКА может быть осуществлена различными способами: пластификацией [5], получением смесей ПКА с различными эластомерами, а также путем введения полимерных фрагментов в макромолекулы ПКА в процессе анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) с использованием в качестве активаторов высокомолекулярных соединений с реакционноспособными группами [6]. Как правило в последнем случае получают блок-сополимеры строения А–Б–А, в которых внешние фрагменты (А) – поликапроамидные звенья, а внутренний (Б) – высокомолекулярный фрагмент. Например, в работе [7] внутренним фрагментом служил ПБ.

Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии условий полимеризации КЛ в присутствии ПБ с концевыми изоцианатными группами на молекулярную и надмолекулярную структуру продуктов синтеза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анионную активированную полимеризацию КЛ проводили по двухреакторной схеме в инертной атмосфере. В двух реакторах раздельно готовили расплав безводного КЛ. В один из них при 80°C в токе очищенного N<sub>2</sub> вводили катализатор (металлический Na) в количестве 0.75 мол. % от общей массы КЛ. После того, как прореагирует Na,

в обоих реакторах поднимали температуру до 150°C (начальная температура полимеризации – T<sub>0</sub>). При этой температуре в другой реактор вводили активатор – ПБ с концевыми изоцианатными группами ( $M = 1.0 \times 10^3$ , содержание изоцианатных групп 3%,  $\eta_{25} = 750$  П) в концентрации от 0.5 до 3.0 мол. %. Оба расплавасливали в специальную емкость, перемешивали 1 мин, выливали в полимеризационную форму, нагретую до 180°C, выдерживали при этой температуре 15 мин и затем охлаждали до комнатной температуры.

Состав продуктов полимеризации определяли методом фракционирования с использованием растворителей: *m*-крезола, *n*-гексана и муравьиной кислоты. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено, что в муравьиной кислоте растворяется ПКА линейной структуры, в *n*-гексане – блок-сополимер с относительно короткими ПКА-фрагментами. В *m*-крезоле помимо указанных продуктов полимеризации растворяется высокомолекулярный блок-сополимер линейной структуры. Нерастворимые фракции в муравьиной кислоте и *m*-крезоле содержат ПКА и блок-сополимер разветвленной и частично спицкой структуры.

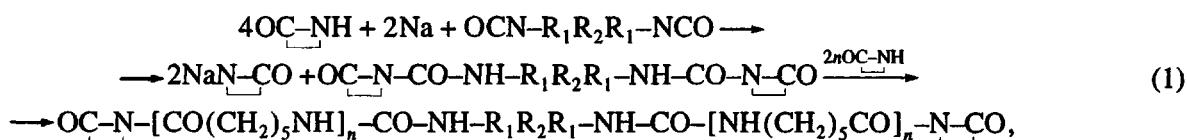
Динамические механические свойства исследовали на приборе "Metravib" (Франция) в интервале температур от комнатной до температуры плавления полимера при частоте возбуждения в пределах 7–125 Гц. Образцы в форме прямоугольных палочек с линейными размерами 44 × 6 × 4 мм подвергали испытаниям на изгиб по трехточечной

схеме. Термические исследования (температура плавления и степень кристалличности) проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) [8, 9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

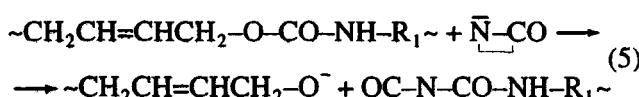
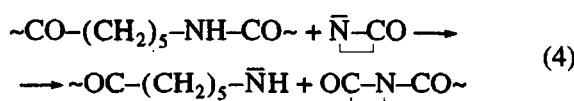
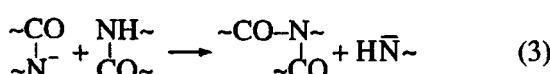
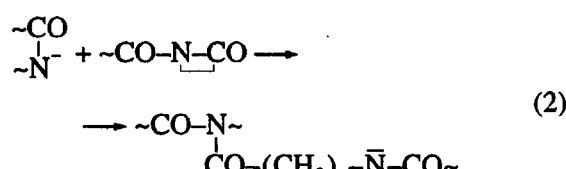
В таблице приведены состав и свойства продуктов полимеризации. Видно, что в процессе полимеризации КЛ в присутствии исследуемого активатора образуются гомополимер ПКА и блок-сополимер. Рост концентрации активатора резко понижает выход линейного ПКА и способствует увеличению выхода блок-сополимеров разветвленной и частично сшитой структуры. Количество блок-сополимеров линейной структуры повышается, достигая максимума при эквимольном соотношении катализатора и активатора, а затем падает. Следует отметить, что выход блок-сополимера линейной структуры с короткими ПКА-фрагментами (растворимая часть в гексане) не значителен и колеблется от 1.4 до 0.6% в исследуемом интервале концентраций активатора.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить протекание следующих реакций в процессе анионной полимеризации КЛ в присутствии активатора.



где  $R_1 = -C_6H_3(CH_3)-$ ,  $R_2 = -O-[C_4H_6]_x-O-$ .

Протекание обменных реакций и реакций обрыва цепи по эфирной связи с образованием ПКА линейной и разветвленной структур:



Влияние количества активатора на состав и свойства продуктов полимеризации ( $T_0 = 150^\circ\text{C}$ , количество Na 0.75 мол. %)

Количество активатора*, мол. %	Выход продуктов полимеризации, %			$T_{\text{пл}}^{\text{**}}, ^\circ\text{C}$	Степень кристалличности, к
	ПКА линейный	блок-сополимер линейный	блок-сополимер сшитый, разветвленный		
0.3	85	7	8	212	0.51
0.5	73	18	10	211	0.55
0.75	38	59	9	209	0.58
1.0	30	46	24	207	0.55
2.0	26	21	53	198	0.38
3.0	10	12	78	193	0.35

\* От количества КЛ.

\*\* Кристаллической фазы ПКА.

Взаимодействие молекул КЛ, катализатора и активатора, приводящее к образованию блок-сополимера:

Взаимодействие аниона растущей цепи ПКА с двойной связью активатора с образованием

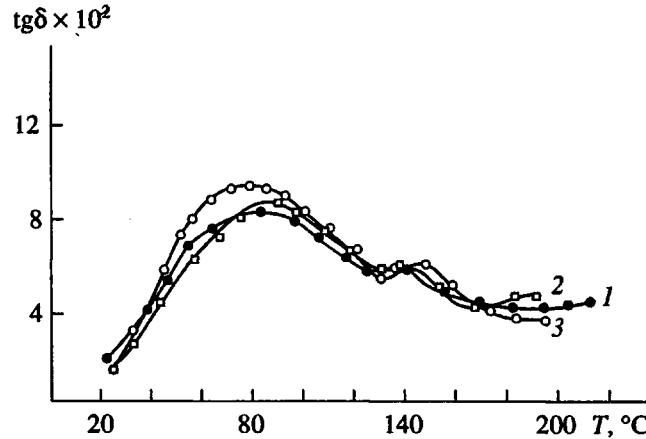
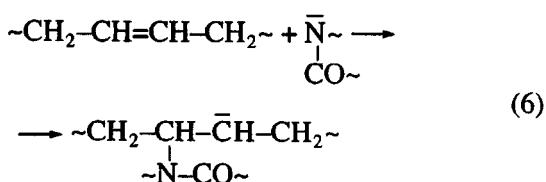


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь.  $T_0 = 150^\circ\text{C}$ . Количество активатора 0.3 (1), 0.5 (2) и 1.0 мол. % от КЛ (3).

блок-сополимера с щитой структуры:



Анализ температурной зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  синтезированных образцов показывает, что в области температуры стеклования ПКА наблюдаются два температурных перехода релаксационного типа (рис. 1). Основной, низкотемпературный пик, в области 74–92°C обусловлен размораживанием сегментальной подвижности макромолекул аморфной фазы ПКА ( $T_{c2}$ ). Температурное положение максимума этого перехода ПКА зависит от концентрации активатора и при его эквимольном соотношении с катализатором он наибольший, а при избытке активатора смещается в область низких температур на 13–18°C. Второй, высокотемпературный релаксационный переход ( $T_{c2}$ ), наблюдается в виде “плеча” к основному переходу. В зависимости от содержания активатора он проявляется в интервале 140–147°C.

Известно [7], что чем больше концентрация высокомолекулярного активатора в реакционной массе, тем короче длина поликапроамидного фрагмента и соответственно меньше молекулярная масса блок-сополимера. Продуктом межцепных реакций и реакций с участием ациллактамных групп является гель-фракция [5]. Концентрация активатора вносит существенный вклад в образование гель-фракции также и за счет участия в реакциях межмолекулярного взаимодействия ионной пары растущей цепи ПКА с двойной связью активатора. При этом слагаемыми гель-фракции могут быть блок-сополимеры разветвленной и частично сплошной структуры (малая густота сетки), способные участвовать в процессе кристаллизации. В то же время кристаллизация пространственной сетки, образованной за счет раскрытия двойных связей в ПБ-фрагменте (плотная сетка), затруднена. По всей вероятности, размораживание молекулярной подвижности плотной сетки проявляется в области 140–147°C. Увеличение содержания активатора, как и следовало ожидать, смещает этот переход в сторону высоких температур на 5–7°C. Морфологическая структура исследованных блок-сополимеров, по данным электронной микроскопии, представляет собой дисперсную систему с частицами сферической формы. Эти частицы состоят из ПБ-блоков, окклюдированных фрагментами ПКА, и статистически распределены в ПКА-матрице [10].

Исследование зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $\kappa$  от концентрации активатора позволяет проанализировать структурные изменения, протекающие в аморфной и кристаллической фазах полимера. Как следует из таблицы, с ростом концентрации активатора  $T_{\text{пл}}$  понижается от 212 до 193°C за счет уменьшения молекулярной массы ПКА-фрагментов. Зависимость  $\kappa$  от концентрации активатора носит экстремальный характер с максимумом при эквимольном соотношении компонентов катализитической системы. Дальнейшее увеличение концентрации активатора приводит к снижению  $\kappa$  от 0.58 до 0.33.

Проведенный анализ позволяет выделить наличие следующих уровней структурной организации в исследованных образцах: кристаллиты, совершенство которых зависит от молекулярной массы ПКА-фрагментов; аморфные области, состоящие из линейных, разветвленных и слабо сшитых макромолекул блок-сополимеров; структуры, образованные плотной вулканизационной сеткой блок-сополимера с захваченными в виде окклюзий блоками ПКА.

Сополимеры, полученные при использовании 0.25–0.30 мол. % активатора (от КЛ), обладают повышенными по сравнению с ПКА ударными характеристиками (ударная вязкость с надрезом по Изоду 300 Дж/м<sup>2</sup>, модуль упругости при изгибе 500 МПа) и достаточной жесткостью (отношение модуля упругости к соответствующему показателю ПКА составляет не менее 0.5–0.6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка 61-203128 Япония. 1985 // РЖХим. 1987. 17C427П.
  2. Заявка 61-4729 Япония. 1986 // РЖХим. 1987. 5C614С.
  3. Пат. 4843127 США. 1989 // РЖХим. 1990. 23C603П.
  4. Фрунзе Т.М., Курашев В.Б., Шлейфман Р.Б. А. с. СССР 1609793 // РЖХим. 1991. 11C575П.
  5. Фрунзе Т.М., Коршак В.В., Шлейфман Р.Б., Бабчиницер Т.М., Зайцев В.П., Курашев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2582.
  6. Малкин А.Я., Леонтьева Н.В. // Итоги науки и техники. Сер. Хим. и технология высокомолек. соед. М.: ВИНТИИ, 1987. Т. 22. С. 21.
  7. Petit D., Jerome R., Teyssie Ph. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 9. P. 2903.
  8. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Ч. 2. С. 171.
  9. Годовский Ю.К., Дубовик И.И., Иванова С.Л., Курашев В.В., Фрунзе Т.М., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 392.
  10. Borggreve R.G.M., Gaymans R.J. // Polymer. 1988. V. 29. P. 1441.

## Structure and Properties of Polycaproamide-block-polybutadiene

N. R. Ashurov, Sh. G. Sadykov, S. V. Voznesenskaya, L. R. Saifutdinova, and M. Abdurazakov

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan,  
ul. A. Kadyri, 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan*

**Abstract**—Anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam was studied in the presence of polybutadiene bearing iso-cyanate terminal groups. It was shown that the concentration of activator affects the composition, structure, and the relaxation behavior of the resulting copolymers. It was established that the block copolymers occur in two structural modifications, the intensity and position of the relaxation transitions of which depend on the concentration of the activator.