

0- 779456

На правах рукописи

ИВАНОВА АННА ВЛАДИМИРОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИАМИДОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ
ω-ДОДЕКАЛАКТАМА, ε-КАПРОЛАКТАМА И ЛАКТОНОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Спиридонова Регина Романовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кольцов Николай Иванович

доктор химических наук, профессор
Захарова Люция Ярулловна

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
г. Москва

Защита состоится «15» ноября 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «13» октября 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000642899

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Потребление полиамидов в последнее время составило примерно 7 млн. тонн в год, из которых 35 % приходится на долю конструкционных материалов. Наибольший интерес представляет поликапроамид (ПКА) – полимер, сочетающий высокие прочностные свойства со сравнительно небольшим удельным весом. Однако, ему присущ ряд недостатков: низкие величины удельной ударной вязкости, эластичности и термической стабильности, а также большое водопоглощение, не позволяющее эксплуатировать изделия из ПКА в средах с повышенной влажностью.

Устранить вышеописанные недостатки можно проведением сополимеризации ϵ -капролактама (КЛМ) с другими лактамами, или с соединениями, способными вступать в химическое взаимодействие с ним в условиях анионного катализа. Так известно, что анионная сополимеризация КЛМ с ω -додекалактамом (ДЛМ) позволяет получать сополиамиды с пониженными значениями степени кристалличности, водопоглощения и высокой ударной вязкостью.

В качестве сомономеров лактамов большой интерес представляют циклические сложные эфиры – лактоны, которые имеют схожее с ними строение и способны полимеризоваться в тех же условиях. Достаточно подробно изучены сополимеры КЛМ и ϵ -капролактона (КЛН), характеризующиеся более низким водопоглощением, меньшей температурой переработки, повышенной эластичностью, но и пониженной прочностью по сравнению с ПКА. Сополимеры ДЛМ с лактонами исследованы недостаточно. Вместе с тем известно, что гомополимер ДЛМ – полидодеканамид (ПДА) – обладает лучшей водо-, термо-, химической стойкостью и более высокими прочностными характеристиками по сравнению с ПКА. Подобное изменение свойств, очевидно, будет прослеживаться и для сополимеров ДЛМ с КЛН при сравнении их с сополиамидоэфирами на основе КЛМ и КЛН.

Кроме того, комплексное улучшение свойств ПКА возможно при получении тройных сополимеров лактамов (ДЛМ, КЛМ) и лактонов, в которых сочетаются различные жесткие фрагменты амидного типа с гибкими полиэфирными сегментами. Это позволит варьировать в широком диапазоне эксплуатационные и технологические свойства полимеров.

Решение задачи, направленной на синтез и изучение свойств новых полимерных материалов, является актуальной не только с практической, но и с теоретической точки зрения.

Цель работы заключается в изучении влияния строения, а также соотношения концентраций лактамов и лактонов на закономерности их анионной сополимеризации в присутствии каталитической системы, состоящей из натриевой соли ϵ -капролактама и 2,4-толуилendiизоцианата; исследовании механизма процесса; осуществлении синтеза и изучении структуры и свойств тройных сополиамидоэфиров на основе ДЛМ, КЛМ и КЛН.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые осуществлена тройная анионная сополимеризация ДЛМ, КЛМ и КЛН в присутствии натриевой

соли ϵ -капролактама и 2,4-толуилендиизоцианата, изучены строение и свойства образующихся сополимеров.

Изучены закономерности сополимеризации ДЛМ с лактонами различного строения при использовании катализатора анионного типа.

Проведен квантово-химический анализ термодинамических параметров первых актов взаимодействия каталитической системы с КЛМ и КЛН и предложены основные и побочные маршруты реакций.

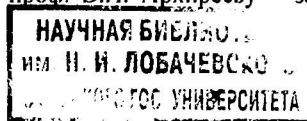
Практическая значимость работы заключается в получении методом анионной сополимеризации ДЛМ, КЛМ и КЛН новых тройных сополимеров, которые, по сравнению с соответствующими гомополимерами и двойными сополимерами, обладают улучшенным регулируемым комплексом эксплуатационных свойств: механических, адгезионных, термо-, водо- и морозостойкостью. Синтезированные тройные сополиамидоэферы имеют более низкие температуры плавления и способны перерабатываться при меньших температурах по сравнению с ПКА и ПДА. Эти сополимеры могут представлять практическую ценность в автомобилестроении, нефтедобывающей и пищевой промышленности.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на: II, IV (Санкт-Петербург, 2006, 2008) Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»; Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006); XXXX (Чебоксары, 2006) научной студенческой конференции «Человек. Наука. Знание»; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); XV, XVI (Москва, 2008, 2009) Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2008» и «ЛОМОНОСОВ - 2009»; 12 (Казань, 2008) международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений»; V, VII, VIII (Казань, 2005, 2007, 2008) Республиканских школах студентов и аспирантов «Жить в XXI веке», ежегодной научной сессии Казанского государственного технологического университета (Казань, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК для размещения материалов диссертаций и 10 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 174 наименований. Общий объем диссертации составляет 160 страниц текста, включает 51 таблицу, 67 рисунков и 22 схемы.

Благодарности. Автор выражает глубокую и искреннюю признательность д.х.н., проф. Я.Д. Самуилову и к.х.н., асс. А.Я. Самуилову за проведение квантово-химических расчетов и обсуждение механизма реакции; д.пед.н., к.тех.н., проф. А.М. Кочневу и д.тех.н., проф. В.П. Архирееву – за помощь и поддержку при выполнении работы.



Работа выполнена частично в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт П478 от 04.08.2009г.) на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

Объектами исследования в работе служили сополимеры следующих мономеров: ДЛМ, КЛМ, КЛН, δ -валеролактона (δ -ВЛН), γ -валеролактона (γ -ВЛН). Сополимеризацию мономеров в массе проводили при температуре 180 °С в присутствии натриевой соли ϵ -капролактама (NaКЛМ, катализатор) и 2,4-толуилендиизоцианата (активатор).

В работе использованы современные физико-химические методы исследований: инфракрасная спектроскопия, импульсный ядерный магнитный резонанс, протонный ядерный магнитный резонанс, MALDI-TOF масс-спектрометрия, рентгенографический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, термомеханический анализ, вискозиметрия расплава, а также математический симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента и проведены физико-механические испытания сополимеров.

2. Сополимеризация ω -додекалактама с лактонами различного строения

Учитывая малую изученность сополимеризации ДЛМ с лактонами различного строения, целесообразным представлялось рассмотреть эти взаимодействия в первой части работы.

При исследовании сополимеризации ДЛМ с КЛН было установлено, что увеличение концентрации катализатора свыше 1 мол. % практически не оказывает влияния на выход сополимера при неизменном содержании активатора (3 мол. %) (рис. 1). Поэтому данная концентрация катализатора была использована при проведении последующих синтезов. Для определения выхода сополимеров продукты экстрагировали хлороформом, поскольку он растворял ДЛМ, КЛН и поли- ϵ -капролактон (ПКЛ).

Увеличение содержания активатора от 1 до 5 мол. % (концентрация катализатора 1 мол. %) приводило к росту начальной и текущей скорости сополимеризации ДЛМ с КЛН и изменению предельного выхода сополимеров от ~20 до ~80 % (рис. 2). Поскольку переход от 3-х к 5-ти мол. %-ной концентрации активатора сопровождался увеличением скорости процесса и предельного выхода сополимеров не более, чем на 10 % от их номинальной величины, при проведении дальнейших исследований использовали 3 мол. % 2,4-толуилендиизоцианата.

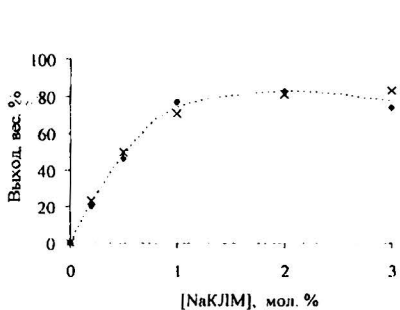


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера ДЛМ/КЛН (50/50, мол. %) от концентрации катализатора при 180°C. Содержание 2,4-толуиленидиизоцианата 3 мол. %

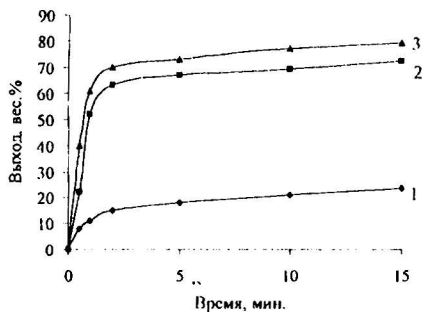


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера ДЛМ/КЛН (50/50, мол. %) от времени проведения реакции при 180°C. Содержание активатора: 1 мол. % (1), 3 мол. % (2), 5 мол. % (3) и катализатора – 1 мол. %

Было установлено, что изменение скорости сополимеризации, проявляющееся в соответствующем изменении времени загустевания реакционной системы, зависит от природы используемого лактона. Так, при любых соотношениях мономеров время перехода системы из жидкой фазы в твердую в случае использования КЛН составляло 1-3 мин, δ -ВЛН – 15-30 мин, а с участием γ -ВЛН: при избытке ДЛМ – 30-120 мин, при недостатке (в том числе при гомополимеризации γ -ВЛН) образования полимера не наблюдалось.

Продукты сополимеризации ДЛМ с δ -ВЛН или с γ -ВЛН экстрагировали ацетоном с целью извлечения мономеров и гомополимера δ -ВЛН.

Наибольшие значения выхода сополимеров ДЛМ с лактонами в случае КЛН наблюдались при избытке лактама в исходной смеси мономеров, в случае δ -ВЛН – при избытке лактона (табл.1). При этом обе зависимости выход – концентрация лактона (или лактама) имели экстремальный характер. При взаимодействии ДЛМ с γ -ВЛН сополимеры получались с невысоким выходом, значение которого уменьшалось практически монотонно от 40 до 0 % при изменении концентрации лактона в исходной смеси от 10 до 90 %.

Таблица 1. Выход гомо- и сополимеров ДЛМ и лактонов, синтезированных при различных соотношениях мономеров в исходной смеси

Состав исходной смеси, мол. %		Выход сополимеров ДЛМ с лактонами, вес. %		
ДЛМ	лактон	КЛН	δ -ВЛН	γ -ВЛН
100	0	87	87	87
90	10	81	34	40
70	30	78	40	30
50	50	77	40	44
30	70	59	62	19
10	90	65	76	0
0	100	82	95	0

Изучение экстрактов сополимеров ДЛМ с КЛН или с δ -ВЛН методами ИК- и ПМР-спектроскопии показало, что они содержат ДЛМ, а также линейные эфирные и амидные звенья, соответствующие раскрытым циклам лактама и лактонов.

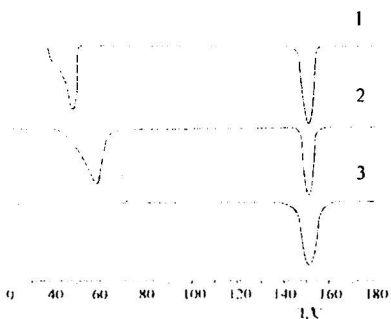


Рис. 3. ДСК-кривые экстракта сополимера на основе: ДЛМ/ δ -ВЛН (1), ДЛМ/КЛН (2), ДЛМ/ γ -ВЛН (3). Мольное соотношение исходных мономеров 60/40

На ДСК-кривых экстрактов сополиамидэфиров на основе ДЛМ как с КЛН, так и с δ -ВЛН наблюдаются два эндотермических пика плавления (рис. 3, кривые 1, 2). Пик при 152-153 °С соответствует ДЛМ, а низкотемпературный пик (при 58 и 48°C) – гомополимерам соответствующих лактонов. Отсутствие второго пика при использовании γ -ВЛН (рис. 3, кривая 3) можно объяснить неспособностью этого мономера вступать в реакцию гомополимеризации.

MALDI-TOF масс-спектры экстрактов продуктов сополимеризации ДЛМ с КЛН при различных соотношениях исходных мономеров характеризовались наличием двух основных сигналов: первый – со

значением m/z равным 614, соответствовал сумме ММ двух молекул ДЛМ с NaДЛМ и второй – со значением 593, соответствовал сумме ММ четырех молекул КЛН с NaКЛМ. Были обнаружены также сигналы при значениях m/z , возрастающих в арифметической прогрессии (от чисел 593 и 614) с шагом 114, соответствующим ММ КЛН. Отмеченные сигналы соответствуют олигомерам КЛН, которые должны характеризоваться различными температурами плавления, что и наблюдается в виде диффузного пика на ДСК-кривых (рис. 3, кривые 1, 2).

Элементный анализ экстрактов во всем диапазоне составов исходной смеси ДЛМ с КЛН позволил по содержанию азота оценить количество не вступившего в сополимеризацию лактама, которое не превышало 7 % от общей загрузки мономеров.

Таким образом, продукт взаимодействия лактама с лактоном представлял собой смесь сополимера (результаты изучения которого приведены ниже), олигомера лактона и не вступившего в сополимеризацию лактама.

Сравнение ПМР-спектра сополимера ДЛМ/ δ -ВЛН со спектрами мономеров (рис. 4) показало, что химические сдвиги протонов полимера смещены относительно мономеров в область сильных полей: с 8,0 м.д. до 5,7 м.д. (протоны NH-группы ДЛМ); 4,26 до 4,05 м.д. (протоны $\text{CH}_2\text{-O}$ -группы лактона); с 1,9 до 1,7 м.д. (протоны CH_2 -группы лактона). Эти сигналы свидетельствуют о наличии обоих мономеров в составе сополимера.

ИК-спектры полученных сополиамидэфиров ДЛМ с γ -ВЛН при всех соотношениях мономеров в исходной смеси, в отличие от сополимеров ДЛМ/ δ -ВЛН и ДЛМ/КЛН, содержат более слабую по интенсивности полосу поглощения при 1730 cm^{-1} , соответствующую валентным колебаниям

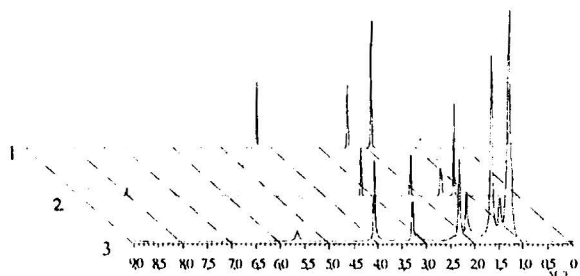


Рис. 4. НМР - спектры δ -ВЛН (1), ДЛМ (2) и продукта их сополимеризации (50/50, мол. %) (3). Растворитель - *d*-хлороформ

карбонильной группы в алифатических сложных эфирах, что говорит о весьма ограниченном вступлении γ -ВЛН в реакцию. Содержание азота в сополимерах (табл. 2) также позволяет сделать вывод о небольшом содержании эфирных звеньев в продукте взаимодействия ДЛМ с γ -ВЛН.

Таблица 2. Содержание азота и эфирных звеньев в сополимерах, полученных при эквивалентном соотношении соответствующих мономеров в исходной смеси

Исходные мономеры	Содержание азота*, %	Содержание эфирных звеньев в сополимерах, мол. %
ДЛМ/КЛН	4,89	43,8
ДЛМ/ δ -ВЛН	3,20	70,6
ДЛМ/ γ -ВЛН	6,95	3,9

* - по результатам элементного анализа

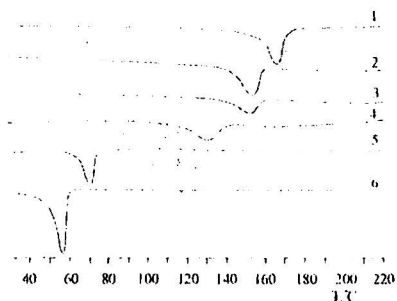


Рис. 5. ДСК - кривые сополимеров, полученных при соотношениях ДЛМ/КЛН, мол. %: 100/0 (1), 80/20 (2); 60/40 (3), 40/60 (4); 20/80 (5); 0/100 (6)

Изучение сополимеров ДЛМ с лактонами методом ДСК показало, что они характеризуются наличием одного эндотермического пика плавления кристаллической фазы, как, например, на рис. 5 (кривые 2, 3, 4, 5), который находится между температурами плавления соответствующих гомополимеров (кривые 1, 6). Увеличение содержания эфирных звеньев в сополиамидоэфирах приводит к смещению пика плавления в область более низких температур.

Кинетические исследования сополимеризации ДЛМ с КЛН, а

также с δ -ВЛН (выполненные с использованием гравиметрического метода), равно как и гомополимеризации указанных мономеров, показали, что последние характеризуются наибольшей скоростью. Меньшие значения текущей скорости сополимеризации ДЛМ с лактонами по сравнению с гомополимеризацией мономеров, вероятно, связаны с большими энергиями активации этих процессов.

Значительную информацию о структуре полученных продуктов дает анализ диаграмм состава сополимеров ДЛМ с КЛН или с δ -ВЛН (рис. 6). Из

представленных кривых можно сделать заключение, что при малых значениях выхода (менее 15 вес. %) сополимер обогащен эфирными звеньями при всех соотношениях мономеров в исходной смеси (рис. 6а). Увеличение времени (t) полимеризации приводило к изменению текущего состава сополимеров. Для сополимеризации ДЛМ с КЛН при t=130 мин (выход сополимеров > 60 %) отмечалась идентичность составов исходной смеси мономеров и образовавшихся сополимеров (рис. 6б, кривая 1). При таком же времени полимеризации сополимеры ДЛМ с δ-ВЛН (выход > 40 %) обогащены эфирными звеньями (рис. 6б, кривая 2), но в меньшей степени, чем сополимеры в начале реакции (рис. 6а, кривая 2).

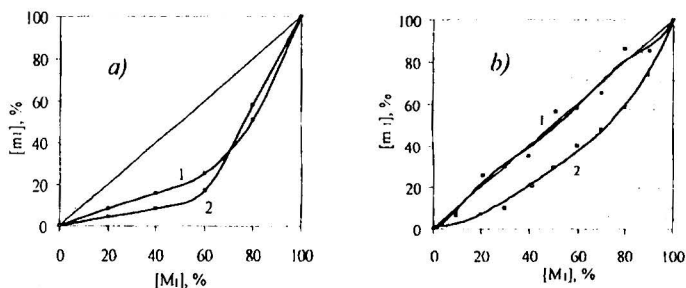


Рис. 6. Диаграммы состава сополимеров ДЛМ/КЛН (1) и ДЛМ/δ-ВЛН (2) ($[m]$ – содержание амидных звеньев в сополимере, $[M]$ – содержание ДЛМ в исходной смеси). Время полимеризации 10 сек (а), 130 мин (б)

Диаграммы состава сополимеров были использованы для расчета эффективных констант сополимеризации (табл. 3), которые показывают, что в условиях проведения синтеза лактоны обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с ДЛМ.

Таблица 3. Эффективные константы сополимеризации ДЛМ и лактонов

лактон	r_1 (ДЛМ)	r_2 (лактон)	$r_1 \cdot r_2$
КЛН	$0,21 \pm 0,02$	$3,49 \pm 0,35$	0,73
δ-ВЛН	$0,46 \pm 0,05$	$7,71 \pm 0,77$	3,55

Значения относительных констант сополимеризации мономеров ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$) свидетельствуют о том, что активные центры лактона на конце растущей цепи сополимера будут предпочтительнее взаимодействовать со «своим» мономером, в то время как активные центры ДЛМ склонны к сополимеризации.

При взаимодействии указанных мономеров образуются сополимеры, характеризующиеся различной микроструктурой:

- ДЛМ и КЛН - $r_1 \cdot r_2 < 1$, что характерно для статистической сополимеризации. Распределение звеньев в цепи не является строго регламентированным, но определенные тенденции, например, чередование звеньев, могут быть выражены достаточно ярко.

- ДЛМ и δ -ВЛН – $r_1 \cdot r_2 > 1$ и $r_2 >> r_1$, то есть сополимер имеет тенденцию к образованию блоков лактона. При этом наличие одного эндотермического пика на ДСК - кривых, расположенного между пиками соответствующих гомополимеров, свидетельствует об отсутствии в сополимере достаточно больших блоков лактона, способных образовывать собственную кристаллическую фазу.

Таким образом, при изучении сополимеризации ДЛМ с КЛН, δ -ВЛН, либо с γ -ВЛН в присутствии каталитических количеств натриевой соли КЛМ и 2,4-толуилдиизоцианата установлено, что природа лактона оказывает существенное влияние на кинетику сополимеризации и микроструктуру получающихся сополиамидоэфиров. Объяснить различную реакционную способность лактонов можно, исходя из напряженности их циклов, эффективных зарядов на атомах и длин связей. С целью выяснения причин проявляемых структурных эффектов, а также установления механизма взаимодействия лактамов и лактонов с компонентами каталитической системы был использован квантово-химический подход.

3. Механизм взаимодействия лактамов и лактонов с компонентами каталитической системы в условиях их анионной полимеризации

Оценка реакционной способности лактонов проведена с помощью квантово-химических расчетов методом B3LYP/6-31G(d) с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN-2003. Были рассчитаны геометрические, электронные параметры мономеров, а также термодинамические параметры процесса их гидролиза.

С позиции зарядовых взаимодействий реакционная способность лактонов в ряду КЛН \rightarrow δ -ВЛН \rightarrow γ -ВЛН не должна отличаться (рис. 7). Однако в этом ряду отмечается повышение энергетического уровня НСМО указанных лактонов (табл. 4), поэтому с позиций межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий следует ожидать понижения их активности в отмеченном направлении.

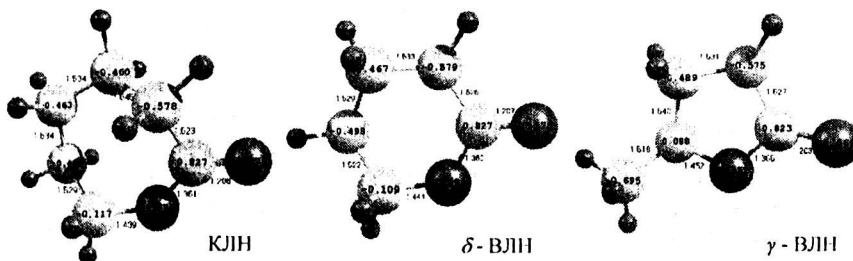


Рис. 7. Распределение зарядов натуральных связевых орбиталей (NBO) и длин связей в лактонах

Для количественной оценки напряженности циклов была выбрана модельная реакция гидролиза лактонов, протекающая с раскрытием цикла. Если активность лактонов в реакциях полимеризации контролируется напряженностью их циклов, то в соответствии с изменением энтальпии в реакции гидролиза (табл. 4) следует ожидать увеличения активности при переходе от γ -ВЛН к КЛН.

Таблица 4. Изменение энтальпии (ΔH_{298}) в реакции гидролиза лактонов, а также энергия их нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО)

Лактон	ΔH_{298} , кДж/моль	Энергия НСМО, эВ
КЛН	-27	-3,98
δ -ВЛН	-22	-3,83
γ -ВЛН	-11	-3,77

Таким образом, экспериментально показанное уменьшение активности лактонов в ряду КЛН \rightarrow δ -ВЛН \rightarrow γ -ВЛН объясняется ростом значений изменения энтальпии реакции гидролиза лактонов при переходе от КЛН к γ -ВЛН, а также с позиций межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий – повышением энергетического уровня НСМО.

В настоящее время анионную полимеризацию лактамов и лактонов можно считать достаточно изученной. Об этом свидетельствуют данные многих исследований. Несмотря на впечатляющий по объему эмпирический материал, полученный в результате исследования влияния строения активаторов на структуру и свойства синтезированных полимеров, следует отметить отсутствие общей концепции описания реального поведения системы «активатор - катализатор» в процессе полимеризации лактамов и лактонов. При гомополимеризации данных гетероциклов 2,4-толуилендиизоцианат в присутствии натриевой соли ϵ -капролактама на стадии инициирования ведет себя двояко:

- в случае гомополимеризации лактонов он выступает как активатор прямого действия, т.е. активный центр образуется за счет нуклеофильного присоединения анионного катализатора к электрофильному атому углерода изоцианатной группы с образованием аниона с отрицательным зарядом на азоте, способного к взаимодействию с КЛН;
- в случае гомополимеризации лактамов он выступает как активатор косвенного действия: изоцианат сначала взаимодействует с лактамом, образуя активный центр, вступающий во взаимодействие с катализатором и дающий рост цепи гомополимера лактама.

На наш взгляд, использование совокупности эмпирического материала и квантово-химических расчетов в определенной степени должно было позволить разрешить это противоречие. Для данной цели использовался пакет прикладных программ Priroda 5. Оптимизация проводилась методом mPBE в базисе L11 (эквивалент cc-pVDZ). Поиск переходного состояния проводился по первой отрицательной частоте колебания в матрице Гессе. Истинность переходного состояния была определена процедурой спуска от точки переходного состояния в обе стороны.

Проведенное квантово-химическое изучение механизма взаимодействия лактамов с лактонами различного строения в присутствии натриевой соли КЛМ и фенилизотиоцианата (монофункционального изоцианата, использованного для упрощения расчетов) позволило предположить наличие в процессе сополимеризации двух основных направлений реакций. Первое направление включает взаимодействие изоцианата с циклическим амидом с образованием активного комплекса, вступающего во взаимодействие с катализатором, и дальнейшее присоединение мономеров (лактама или лактона). В результате протекания этих реакций происходит образование сополиамидоэфира. Показано, что ассоциаты лактама, образующиеся за счет возникновения межмолекулярных водородных связей, обладают большей активностью по сравнению с их мономерной формой. Взаимодействие фенилизотиоцианата с натриевой солью ϵ -капролактама с образованием аниона биурета с отрицательным зарядом на азоте оказалось невыгодным с термодинамической точки зрения ($\Delta G > 0$).

Второе направление осуществляется через образование активного центра путем взаимодействия катализатора с циклическим эфиром, дающего начало росту цепи гомополимера лактона. Реализация такого пути экспериментально показана при изучении экстрактов сополиамидоэфиров методом MALDI-TOF спектроскопии.

4. Двойные сополимеры мономеров ω -додекалактама, ϵ -капролактама и ϵ -капролактона

Выбор КЛН из исследуемого ряда лактонов обусловлен его способностью в отличие от δ -ВЛН и γ -ВЛН образовывать в изучаемых условиях сополимеры с ДЛМ с достаточно хорошим выходом.

Сополимеры, полученные при сополимеризации ДЛМ с КЛН, а также ДЛМ с КЛМ и КЛМ с КЛН характеризовались улучшением одних показателей, по сравнению с соответствующими параметрами гомополимеров, и ухудшением других. Так увеличение содержания КЛН в исходной смеси мономеров приводило к увеличению гибкости макромолекул (оцененной методом импульсного ЯМР), более низким значениям температур размягчения, улучшению эластических характеристик сополимеров (табл. 6). При этом отмечалось существенное снижение прочности при разрыве σ_p , по сравнению с аналогичной характеристикой гомо- и сополимеров ДЛМ и КЛМ.

Увеличение содержания звеньев ДЛМ в составе его сополимеров с КЛН и с КЛМ приводило к росту разрушающего напряжения при растяжении и снижению величины водопоглощения (табл. 6).

Двойные сополимеры (рис. 8, кривые 3, 4, 5) обладали меньшей термостойкостью по сравнению с ПДА и ПКЛ (рис. 8, кривые 1, 6).

Таблица 6. Свойства гомополимеров и двойных сополимеров ДЛМ с КЛМ, КЛМ с КЛН и ДЛМ с КЛН

Состав исходной смеси, мол. %			Выход, %	T _{раз} по ВИКА, °С	T _{пл} , °С	σ _p , МПа	ε, %	T ₁ , мкс	Водопоглощение, %
ДЛМ	КЛМ	КЛН							
100	0	0	87	153	170	50	210	82	0,50
0	100	0	93	167	210	35	260	127	5,80
0	0	100	82	53	56	21	625	137	1,82
75	25	-	78	154	175	47	450	93	0,63
50	50	-	83	159	186	46	350	98	0,71
25	75	-	85	163	192	46	330	106	3,17
-	75	25	84	149	169	27	100	79	2,81
-	50	50	73	135	156	22	345	93	2,40
-	25	75	63	102	124	19	585	110	2,12
80	-	20	78	144	153	29	254	65	0,63
60	-	40	77	122	152	25	244	92	0,63
20	-	80	56	56	130	18	317	112	1,09

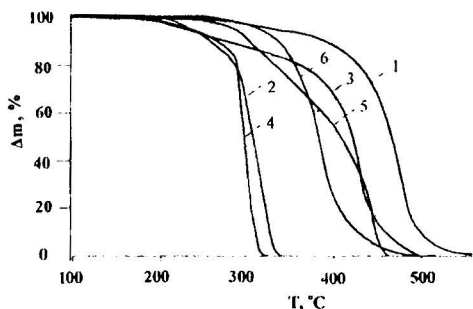


Рис.8. Термогравиметрические кривые сополимеров ДЛМ, КЛМ и КЛН, полученных при соотношении в исходной смеси мономеров, мол. %: 100/0/0 (1), 0/100/0 (2), 50/0/50 (3), 50/50/0 (4), 0/50/50 (5), 0/0/100 (6)

Комплексно улучшить свойства гомополимеров и двойных сополимеров возможно проведением тройной сополимеризации ДЛМ, КЛМ и КЛН. Использование таких мономеров дает возможность получать полимерные материалы, сочетание различных по жесткости фрагментов амидного типа с гибкими полиэфирными звеньями в которых может позволить варьировать в широком диапазоне их технологические и эксплуатационные свойства.

5. Синтез и свойства тройных сополимеров на основе ω-додекалактама, ε-капролактама и ε-капролактона

С целью оптимизации поиска составов, приводящих к получению сополимеров с оптимальными свойствами, был использован симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. В качестве аппроксимирующего полинома была взята модель Шеффе третьего порядка. Все полученные уравнения регрессии проходили проверку адекватности. Содержание каждого из мономеров варьировали в интервале от 15 до 70 мол. %.

Выход полученных тройных сополимеров изменялся от 72 до 91 %. Наибольшие его значения наблюдались при избытке КЛМ в смеси мономеров. Двойные сополимеры на его основе получались с более низким выходом.

Из данных элементного анализа тройных сополимеров видно, что практическое содержание азота в них выше, а кислорода – ниже теоретического (табл. 7), что свидетельствует о неполном вступлении лактона в сополимеризацию. Это связано с образованием, наряду с сополимером, ПКЛ, растворимого в хлороформе и способного при экстракции удаляться из полимерной матрицы.

Расчет соотношения лактамов, вступивших в сополимеризацию, показал, что КЛМ по сравнению с ДЛМ является более реакционно-способным и по всему диапазону составов превалирует в тройных сополимерах.

Таблица 7. Данные элементного анализа тройных сополимеров и соотношение мономеров, вступивших в реакцию

Исходное соотношение мономеров, мол. %			Теоретическое/практическое содержание элемента, %				Соотношение мономеров, вступивших в реакцию, мол. %		
ДЛМ	КЛМ	КЛН	C	N	H	O*	ДЛМ	КЛМ	КЛН
33	33	33	67,9/68,5	6,6/8,4	10,4/11,3	15,1/11,7	43	47	10
15	70	15	65,8/66,0	9,5/10,9	10,1/10,9	14,6/12,3	15	81	4
70	15	15	71,2/70,1	6,9/8,1	11,2/12,7	10,7/9,2	54	38	8
15	15	70	65,6/66,2	3,3/4,5	9,6/10,6	21,5/18,7	24	21	55

*- расчет по остатку

Полученные ДСК - кривые сополиамидоэфиров характеризуются наличием одного пика плавления (рис. 9), положение которого смещается в сторону более низких температур с увеличением концентрации ДЛМ и КЛН в исходной смеси мономеров.

Рентгенографические кривые тройных полимеров имеют один рефлекс дифракции рентгеновских лучей в области 21.2°, который соответствует собственным кристаллическим образованиям и не совпадает ни с одним из рефлексов гомополимеров (ПКА имеет 2 рефлекса: при 19.4 и 22.5°; ПКЛ – при 21.9 и 23.2°; ПДА – при 21.9°).

Расчет рентгенограмм тройных сополимеров показывает, что они обладают достаточно высокой степенью кристалличности (табл. 8). Наименьший эффективный размер кристаллитов, а также более высокую степень кристалличности имеет образец, полученный при эквимолярном соотношении исходных компонентов, что способствует более плотной кристаллической упаковке, а, следовательно, и плотности самого образца.

Температуры размягчения тройных сополимеров, найденные из термомеханических кривых, изменялись в диапазоне от 80 до 180 °С. При избытке полиэфирных звеньев, как и в случае двойных сополимеров, отмечалось

наименьшая температура размягчения (рис. 10, кривая 1). Самое высокое значение $T_{\text{разм}}$ имел сополимер с избытком звеньев КЛМ (рис. 10, кривая 4).

Таблица 8. Эффективный размер кристаллитов (L), степень кристалличности (χ_c), дефекты первого (Ψ_1) и второго (Ψ_2) рода, плотность сополимеров ДЛМ, КЛМ и КЛН

Состав исходной смеси, мол. %			$L, \text{ \AA}$	$\chi_c, \%$	$\Psi_2, \%$	$\Psi_1, \%$	Плотность, кг/м^3
ДЛМ	КЛМ	КЛН					
100	0	0	61	56	12,6	1,4	900
0	100	0	110	40	8,6	1,8	1010
0	0	100	175	50	4,7	2,0	1110
33	33	33	37	64	8,1	1,0	1150
52	33	15	40	62	7,3	1,2	1030
33	52	15	41	63	7,3	1,1	1060
15	33	52	40	57	7,3	1,8	1040

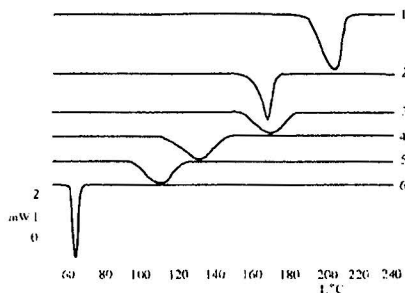


Рис.9. ДСК - кривые сополимеров ДЛМ, КЛМ и КЛН, полученных при соотношении в исходной смеси мономеров, мол. %: 0/100/0 (1), 100/0/0 (2), 15/70/15 (3), 70/15/15 (4), 33/33/33 (5), 0/0/100 (6)

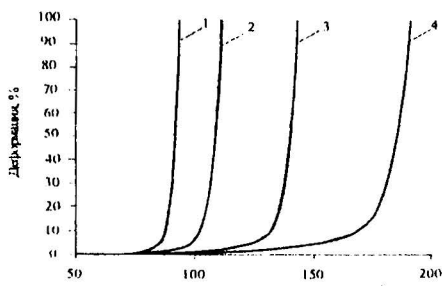


Рис.10. Термомеханические кривые сополимеров, полученных при соотношении ДЛМ/КЛМ/КЛН в исходной смеси мономеров, мол. %: 15/15/70 (1), 33/33/33 (2), 70/15/15 (3), 15/70/15 (4)

Значения показателя текучести расплава сополимеров (табл. 9) составляют 2-8,5 г/10 мин в температурном интервале от 100 до 220°C. Это означает, что они могут перерабатываться в изделия литьем под давлением в температурном диапазоне, лежащем в интервале температур переработки соответствующих гомополимеров и зависящем от состава сополимеров.

Кривые ТГА полученных сополимеров (рис. 11) характеризуются монотонным уменьшением значений потери веса образцов с ростом температуры. Учитывая данные ДСК, монотонный характер кривых ТГА и ТМА, а также наличие лишь одного времени спин-решеточной релаксации (табл. 9), можно сделать вывод об образовании тройного сополимера, а не смесей соответствующих гомополимеров и двойных сополимеров.

Следует подчеркнуть, что небольшое содержание ДЛМ в исходной смеси мономеров позволило значительно повысить термостойкость сополимеров

по сравнению с термостойкостью ПКА и ПКЛ. При этом даже в случае избытка в структуре тройного сополимера звеньев ПКА – гомополимера с наименьшей термостойкостью (рис. 11, кривая 2), температура потери сополимером 10 % массы на 20°C выше, чем у наиболее стойкого к воздействию температуры двойного сополимера (рис. 8, кривая 5).

Таблица 9. Показатель текучести расплава (ПТР), время спин-решеточной релаксации (T_1) и работа адгезии (А) при нормальном отрыве гомо- и сополимеров ДЛМ, КЛМ и КЛН

Состав исходной смеси, мол. %			ПТР, г/10 мин	$T_{птр}$, °C	T_1 , мкс	А, МПа
ДЛМ	КЛМ	КЛН				
100	0	0	2,5	230	82	0,0
0	100	0	4,9	200	127	0,0
0	0	100	4,8	110	137	2,8
50	50	0	2,8	200	-	0,0
0	50	50	7,5	180	-	3,5
50	0	50	6,3	180	89	2,4
70	15	15	3,2	220	77	1,4
52	33	15	6,0	210	75	-
52	15	33	3,8	205	60	3,5
15	70	15	3,0	200	84	0,0
33	52	15	4,0	200	82	-
15	52	33	8,5	170	52	3,5
15	15	70	2,2	100	117	2,3
33	15	52	8,0	190	125	>6,5
15	33	52	3,5	145	85	>6,5
33	33	33	5,4	150	52	3,5

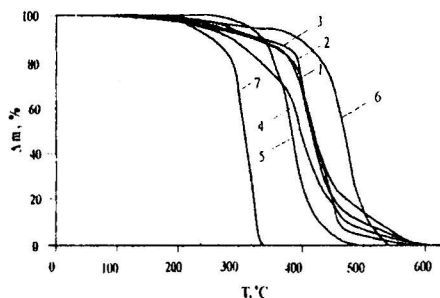


Рис.11. Термогравиметрические кривые сополимеров ДЛМ/КЛМ/КЛН, полученных при соотношении в исходной смеси мономеров, мол. %: 33/33/33 (1), 15/70/15 (2), 70/15/15 (3), 15/15/70 (4), 0/0/100 (5), 100/0/0 (6), 0/100/0 (7)

Изучение прочности (при нормальном отрыве) соединения синтезированных сополимеров со сталью показало влияние их состава на работу адгезии (табл.9). Так самые высокие значения этого показателя, >6,5 МПа, для тройных сополимеров наблюдаются при содержании в исходной смеси мономеров 52 мол. % КЛН, для двойных сополиамидоэфиров ДЛМ/КЛН, КЛМ/КЛН и ПКЛ они не превышают 3,5 МПа; ПДА, ПКА и их сополимеры характеризуются полным отсутствием адгезионных свойств.

Состав сополимеров оказывает существенное влияние на температуру хрупкости, которая, как показали исследования, определяется количеством звеньев мономера, находящегося в избытке. Тройные сополимеры являются более морозостойкими, чем соответствующие гомо- и двойные сополимеры; наименьшую температуру хрупкости (-50°C) имеет ПДА, наибольшую (-70°C) – тройной сополимер, состоящий в основном из звеньев ДЛМ (ДЛМ/КЛМ/КЛН 70/15/15). Причиной низкой температуры хрупкости тройных сополимеров, вероятно, является более однородная надмолекулярная структура (табл. 8).

Из диаграмм «состав-свойство» (рис.12) по совокупности представленных данных можно выделить две оптимальные по свойствам области. Первая область соответствует диапазону изменения исходного состава смеси мономеров с центром при соотношениях ДЛМ/КЛМ/КЛН 52/24/24. Она характеризуется значениями разрушающего напряжения при растяжении, изменяющимися в интервале от 40 до 47 МПа, относительного удлинения – от 540 % и водопоглощения – от 0,5 до 0,8 %. Нужно отметить, что тройные сополимеры указанного состава, в отличие от всех изученных двойных сополимеров, значительно превышают свойства ПДА, ПКА и ПКЛ.

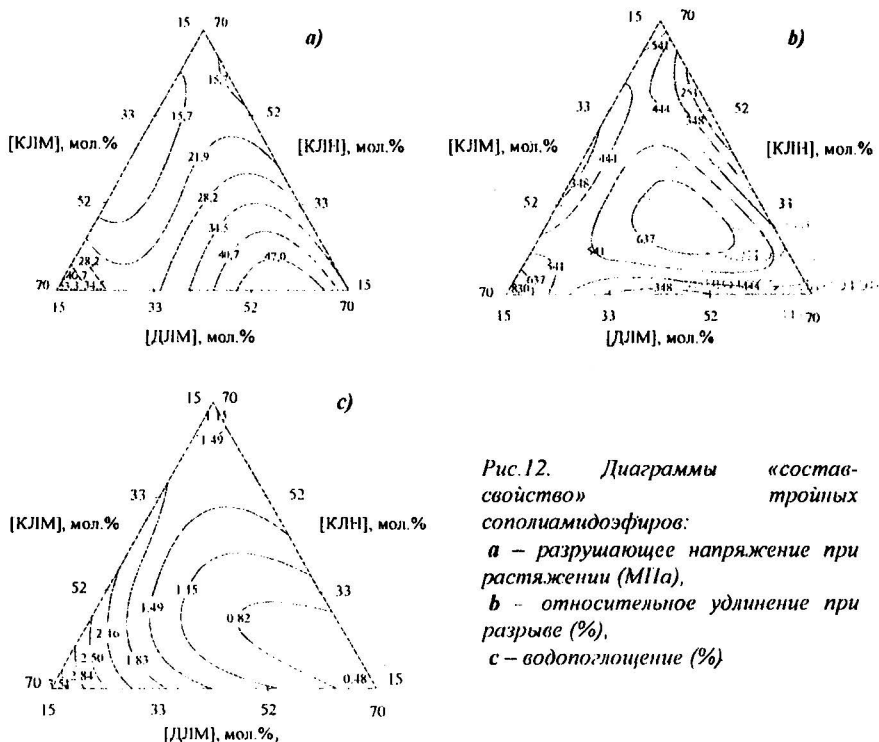


Рис.12. Диаграммы «состав-свойство» тройных сополиамидоэфиров:
 а – разрушающее напряжение при растяжении (МПа),
 б – относительное удлинение при разрыве (%),
 с – водопоглощение (%)

Из соображений стоимости получаемых продуктов больший интерес представляет вторая область с центром при исходном соотношении мономеров ДЛМ/КЛМ/КЛН 15/70/15, характеризующаяся преобладанием содержания КЛМ (из трех компонентов самый дешевый крупнотоннажный мономер, производимый в России). При таком составе разрушающее напряжение при растяжении сополиамидозфира (53 МПа) находится на уровне наиболее прочного ПДА (50 МПа), при этом значение относительного удлинения (830 %) существенно больше, чем для ПКЛ (625%), а водопоглощение (3,5%) практически в два раза ниже показателей, соответствующих ПКА (5,8%).

Таким образом, проведение анионной сополимеризации ДЛМ, КЛМ и КЛН при определенном соотношении компонентов в присутствии каталитической системы, состоящей из натриевой соли ϵ -капролактама и 2,4-толуилендиизоцианата, позволяет получать тройные сополимеры сравнительно невысокой стоимости, характеризующиеся уникальным комплексом свойств.

Выводы

1. Впервые проведена тройная анионная сополимеризация ω -додекалактама, ϵ -капролактама и ϵ -капролактона в широком диапазоне изменения состава исходной смеси мономеров. С использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента, были установлены две оптимальные области составов, при которых получают полимеры, характеризующиеся высокими значениями разрушающего напряжения, относительного удлинения, термо-, морозо- и водостойкости. Необходимо подчеркнуть, что показатели свойств полученных сополимеров превышают таковые для соответствующих гомополимеров и двойных сополимеров.

2. Установлено существенное влияние концентрации каталитической системы, состоящей из натриевой соли ϵ -капролактама и 2,4-толуилендиизоцианата, на выход сополимера ω -додекалактама и ϵ -капролактона в составе продукта реакции, содержащего также поли- ϵ -капролактон.

3. Выявлены закономерности влияния концентрации мономеров в исходной смеси на свойства полученных двойных сополимеров ω -додекалактама с ϵ -капролактамом, с ϵ -капролактоном и ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном при использовании одной каталитической системы. Установлено, что их свойства зависят от содержания каждого из мономеров в исходной смеси, но не превышают соответствующих значений для гомополимеров. Увеличение содержания звеньев ω -додекалактама в сополимере обуславливает повышение прочностных свойств, снижение эластических характеристик и водопоглощения. Увеличение содержания звеньев лактона, напротив, уменьшает прочностные свойства, температуру переработки, но придает эластичность. Наличие в сополимерах звеньев ϵ -капролактама приводит к снижению термостойкости полимеров.

4. Установлено, что размер цикла лактонов (ϵ -капролактон, δ -валеролактон, γ -валеролактон) оказывает существенное влияние на их реакционную

способность и определяет выход, строение и свойства их сополимеров с ω -додекалактамом.

5. Квантово-химическими расчетами показано, что уменьшение химической активности в ряду ϵ -капролактон \rightarrow δ -валеролактон \rightarrow γ -валеролактон обусловлено снижением напряженности циклов и электроноакцепторных свойств лактонов в данной последовательности.

6. Квантово-химическое изучение стадии иницирования анионной полимеризации лактамов и лактонов в присутствии натриевой соли ϵ -капролактама и фенилизотиоцианата позволило предположить, что взаимодействие реагентов в рассматриваемой системе может протекать по двум направлениям. Первое направление включает взаимодействие активатора с лактамом, приводящее к образованию производных мочевины, которые в последующих превращениях вступают в реакцию с катализатором, а затем с мономерами (лактамами и лактонами). Второе направление осуществляется через образование активного центра путем взаимодействия катализатора с циклическим эфиром, дающего начало росту цепи гомополимера лактона.

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Иванова, А. В. Роль природы щелочного металла в процессе анионной сополимеризации ω -додекалактама и ϵ -капролактона / А. В. Иванова, С. С. Галибеев, Р. Р. Спиридонова, Р. Ф. Бахтияров, А. М. Гафаров, А. М. Кочнев // Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – № 5. – С. 56-60.
2. Иванова, А. В. Сополиамидозфиры на основе ω -додекалактама и ϵ -капролактона / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, Р. Ф. Бахтияров, В. П. Архиреев, А. М. Гафаров, А. М. Кочнев // Пластические массы. – 2008. – № 9. – С. 21-24.
3. Иванова, А. В. Свойства сополиамидозфиров, полученных анионной сополимеризацией ω -додекалактама, ϵ -капролактама и ϵ -капролактона / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, Р. Ф. Бахтияров, М. Ш. Бикчентаев, С. С. Галибеев, А. М. Кочнев // Журнал прикладной химии. – 2009 – Т. 82. – № 4. – С. 644 – 648.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

1. Иванова, А. В. Сополимеры на основе ϵ -капролактона. / А. В. Иванова, Р. В. Якимов, А. М. Гафаров, С. С. Галибеев // Материалы докладов V республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» – Казань: 2005. – С. 99-101.
2. Иванова, А. В. Сополиамидозфиры на основе ω -додекалактама и ϵ -капролактона. / А. В. Иванова, С. С. Галибеев, А. М. Гафаров, Р. В. Якимов, А. Х. Садыков // Тезисы доклада II Санкт-Петербургской конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург: 2006. – С. 58.

3. Иванова, А. В. Получение сополиамидозфиром на основе ω -додекалактама и лактонов различного строения. / А. В. Иванова, Р. В. Якимов, А. М. Гафаров, С. С. Галибеев, Л. Ф. Закирова // Материалы докладов международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности». – Санкт-Петербург: 2006. – С. 742-744.

4. Иванова, А. В. Сополиамидозфиром на основе ω -додекалактама и δ -валеролактона. / А. В. Иванова, Р. З. Хайруллин, А. М. Гафаров, Р. Р. Спиридонова // Материалы докладов VII республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке». – Казань: 2007. – С. 80-81.

5. Иванова, А. В. Сополиамидозфиром на основе ω -додекалактама и лактонов различного строения. / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, А. М. Гафаров, С. С. Галибеев, А. М. Кочнев // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва: 2007. – С. 122.

6. Иванова, А. В. Роль природы щелочного металла в процессе анионной сополимеризации ω -додекалактама и ϵ -капролактона. / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, М. Ш. Бикчентаев, Р. Ф. Бахтияров, А. М. Кочнев // Тезисы докладов XV международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008». – Москва: 2008. – С. 139.

7. Иванова, А. В. Тройные сополимеры на основе ϵ -капролактама, ω -додекалактама и ϵ -капролактона. / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, Р. Ф. Бахтияров, А. Р. Хусаинова, А. М. Кочнев // Тезисы докладов IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург: 2008. – С. 16.

8. Иванова, А. В. Анионная сополимеризация ω -додекалактама и ϵ -капролактона в присутствии капролактамата калия. / А. В. Иванова, Р. Ф. Бахтияров, М. Ш. Бикчентаев, Р. Р. Спиридонова // Материалы докладов VIII республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» – Казань: 2008. – С. 118-120.

9. Иванова, А. В. Анионная сополимеризация ϵ -капролактама, ω -додекалактама и ϵ -капролактона. / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, Р. Ф. Бахтияров, М. Ш. Бикчентаев // Тезисы докладов XII международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань: 2008. – С.47.

10. Иванова, А. В. Синтез и свойства терполимеров на основе ϵ -капролактама, ω -додекалактама и ϵ -капролактона. / А. В. Иванова, Р. Р. Спиридонова, А. М. Кочнев // Тезисы докладов XVI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009». – Москва: 2009. – С. 46.

Соискатель



А.В. Иванова

Заказ № 355

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68