

А. Н. Федорчук, А. Н. Косолапов, Р. Р. Спиридонова,
Я. Д. Самуилов

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА, ОКРАШЕННОГО ФТАЛОЦИАНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Ключевые слова: ϵ -капролактам, сульфамид фталоцианина никеля, поликапроамид, анионная полимеризация.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию фталоцианинового красителя на полимеризацию ϵ -капролактама, а также оценка свойств окрашенного поликапроамида.

Keywords: ϵ -caprolactam, sulfo substituted nickel phthalocyanine, polycaproamide, anionic polymerization.

In this article are brought the results of experimental studies of the effects phthalocyano dye on ϵ -caprolactam, and the evaluation of the properties of dyed polycaproamide.

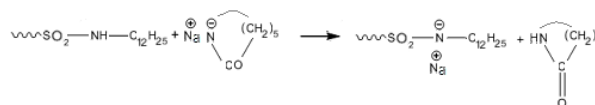
Введение

В последнее время поликапроамид (ПКА) часто используется в декоративных целях, поэтому перед производителями появляется задача получения его широкой цветовой гаммы [1].

Одним из основных способов синтеза поликапроамида является анионная полимеризация ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) в массе. Однако этот метод позволяет получать изделия только двух окрасок – белого и черного (саженаполненный) [2]. Возможность использования красителей снижается из-за их влияния на процесс полимеризации ϵ -КЛ, поскольку анионная полимеризация чувствительна ко всякому роду примесям. Поиск таких красителей, которые позволяли бы получить качественно окрашенный полимер и при этом не оказывали влияния на полимеризацию, является актуальной задачей.

Окрасить ПКА, на наш взгляд, возможно на стадии синтеза с использованием активаторов, содержащих хромофорные группы. Часто в качестве активирующих агентов при получении ПКА применяются изоцианаты (2,4- или 2,6-толуилendiизоцианат (ТДИ), фенилдиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат и ксилендиизоцианат, изофорондиизоцианат) и их аддукты с водородсодержащими соединениями [3].

В данной работе в качестве красителя использовали сульфамид фталоцианина никеля, который обладает высокой химической стойкостью, свето- и термостабильностью, высокой красящей способностью, красивыми и чистыми оттенками, устойчивостью к щелочам и основаниям [4]. Выбор фталоцианинового красителя также обусловлен содержанием в нем групп, по которым возможно взаимодействие с ТДИ с образованием соединения, способного активировать полимеризацию ϵ -КЛ.



Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе являлся окрашенный ПКА, полученный анионной полимеризацией ϵ -КЛ в лабораторных условиях по методике [5].

В качестве основного мономера был выбран ϵ -КЛ, в качестве активатора использовалась смесь ТДИ и красителя сульфамид фталоцианина никеля. Последний был получен в лаборатории сульфонированием и хлорсульфонированием фталоцианина никеля [6]. В качестве катализатора использовалась натриевая соль (Na-КЛ). Синтез Na-КЛ проводился в четырехгорлой колбе со шлифами, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром в токе аргона [5].

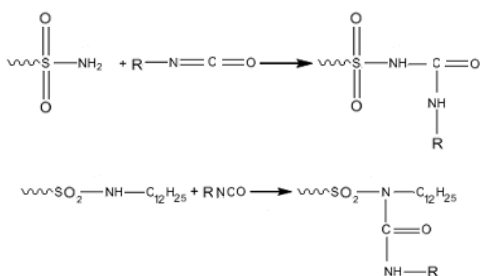
Изучение химической структуры продуктов взаимодействия, а также олигомерных соединений проводилось на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08». УФ-спектры снимались на спектрофотометре СФ-2000.

Исследование методом ДСК проводилось на калориметре DSC-1 марки METTLER TOLLEDO. Скорость нагрева образца 3°C/мин. Термомеханический анализ осуществлялся на анализаторе TMA 402F1 (Netzsch), индентор – пенитрация. Скорость нагрева 3°C/мин.

Термограммы образцов снимались на термогравиметрическом, дифференциальном термическом анализаторе STA6000 (Perkin Elmer) при скорости нагрева 3°C/мин.

Результаты и их обсуждения

Изучение взаимодействия сульфамида фталоцианина никеля с ТДИ показало, что при эквимольном соотношении реагентов реакция не протекает не при каких условиях. Вероятно это связано с тем, что эти два реагента не растворяются друг в друге и образуют двухфазную систему, в которой через 2-3 часа образуется тример изоцианата.



Повысить реакционную способность красителя с ТДИ возможно в среде ϵ -КЛ, в котором хорошо растворимы оба соединения. В результате проведения полимеризации ϵ -КЛ при одновременном введении катализатора, ТДИ и сульфамида фталоцианина никеля было обнаружено, что реакция не идет, даже при существенном увеличении содержания катализатора и активатора. Причиной полученного результата является, на наш взгляд, большая реакционная способность красителя во взаимодействии с катализатором по сравнению с ϵ -КЛ. Новая идея заключалась в следующем: ввести ТДИ, переждать некоторое время, с целью образования определенного количества активных центров, которые будут обладать большей реакционной способностью, затем добавить краситель. Следует обратить внимание, что краситель целесообразно добавлять только тогда, когда образовалось достаточное количество активных центров для дальнейшей полимеризации. На данный параметр оказывает влияние концентрация ТДИ. Увеличение концентрации изоцианата с 3 до 6 мол.%, как видно из рис. 1, приводит практически к полному исчезновению индукционного периода. Поэтому концентрация 6 мол.% ТДИ была взята для дальнейших исследований.

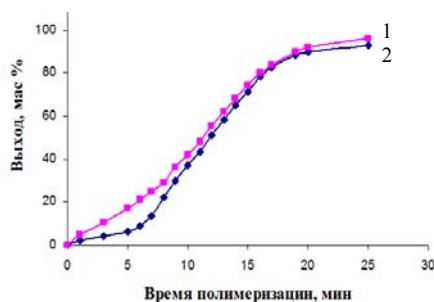


Рис. 1 – Зависимость выхода поликапроамида от концентрации 2,4-толуиленизоцианата (мол. %): 1 – 3; 2 – 6

Введение красителя происходило через 2, 5, 10, 15 и 20 минут после введения активатора. При этом наблюдалось загустевание системы, характеризующее образование ПКА. Было обнаружено, что время ввода красителя в систему оказывает влияние на интенсивность окраски образцов. Она изменяется от светло-зеленого к насыщенному темно-зеленому цвету.

Изучение влияния сульфамида фталоцианина никеля на процесс полимеризации ϵ -КЛ показало, что ввод красителя через 2 и 5 минут после ТДИ замедляет реакцию и снижает выход продукта. Видимому, это связано с тем, что введенный краситель приводит к блокированию активных центров растущей полимерной цепи, тем самым снижая скорость полимеризации и соответственно молекулярную массу продукта. Однако его введение уже через 10 минут позволяет провести полимеризацию без существенного ущерба для скорости и выхода продукта.

Изучение химической структуры полимеров, полученных после экстракции в воде и ацетоне, проводилось методом ИК-спектроскопии. Не смотря на интенсивную окраску ПКА существенные

изменения в ИК-спектре образца по сравнению с неокрашенным полимером обнаружено не было, за исключением уширения полосы поглощения в области $3450-3600\text{ см}^{-1}$, характерной валентным колебаниям NH-группы. Это говорит об увеличении их концентрации.

Кроме того, окраска образцов не пропадала после экстракции их в ацетоне и воде, что свидетельствует о химическом взаимодействии красителя с макромолекулой ПКА. На УФ-спектре красителя присутствуют две полосы поглощения в области 600 и 660 нм. Для окрашенного ПКА при 660 нм наблюдается $n \rightarrow \pi^*$ -переход, характерный для систем сопряженных связей, другими словами хромофорной группе красителя. Исчезновение полосы при 600 нм, имеющейся в УФ-спектре красителя, и появление новой полосы в области 510 нм обусловлено химическим взаимодействием красителя с макромолекулой ПКА.

Из данных, полученных методом ДСК, видно, что при введении красителя на ранних стадиях в полимеризационную систему, наблюдается наличие трех эндотермических пиков плавления. Первый пик, присутствующий во всех системах, при $215-220^\circ\text{C}$ – соответствует температуре плавления ПКА. Второй – при 71°C характерен температуре плавления непрореагировавшего ϵ -КЛ в системе. Третий эндотермический пик при 115 и 153°C при введении красителя через 2 и 10 минут от начала реакции, соответственно, характеризует наличие олигомерных фракций ПКА, которые образуются в результате взаимодействия сульфамида фталоцианина никеля с активными центрами растущей цепи. Таким образом показано, что чем позднее мы вводим краситель в систему, тем более высокомолекулярный получается полимер. В то же время введение красителя через 20 минут после введения активатора не приводит к образованию олигомерных фракций в системе (рис. 2).

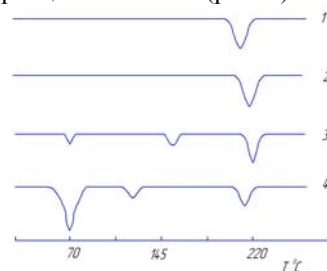


Рис. 2 – ДСК - кривые поликапроамида при различном времени ввода красителя после ТДИ (мин): 1 – без красителя; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 2. Концентрация ТДИ 6 мол. %

Наличие низкомолекулярных фракций в структуре полимера приводит к снижению термостойкости образцов, твердости и физико-механических свойств. Как показано на рисунке (рис. 3) образцы, в которых краситель был добавлен через 2 минуты от начала реакции, теряют вес при более низкой температуре, чем ПКА, в котором ввод красителя осуществлялся через 20 минут.

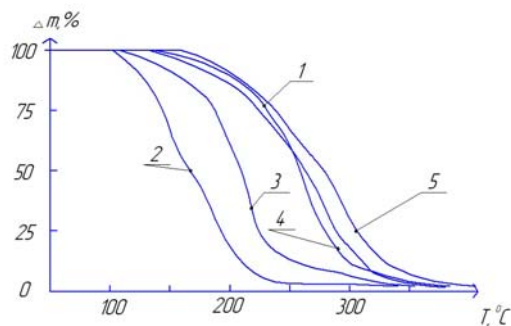


Рис. 3 – ТГА - кривые при различном времени ввода красителя после ТДИ (мин): 1 – без красителя; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 15; 5 – 20. Концентрация ТДИ 6 мол. %

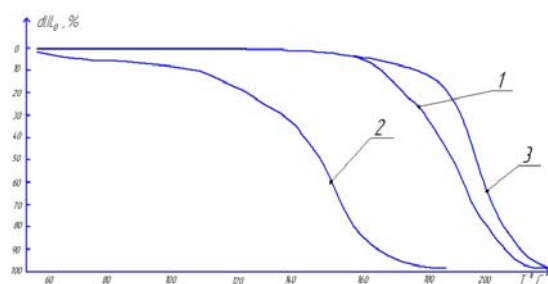


Рис. 4 – ТМА - кривые при различном времени ввода красителя после активатора (мин): 1 – без красителя; 2 – 10; 3 – 20. Концентрация активатора 6 мол. %

Термомеханическая кривая ПКА, содержащего непрореагировавший ϵ -КЛ и олигомерные фракции, характеризуется низкими значениями температур начала размягчения (порядка 70°C) и текучести (160°C) (рис. 4). Однако введение красителя на более поздней стадии полимеризации ϵ -КЛ приводит к образованию полимера, имеющего температуру размягчения подобную для ПКА, полученного без участия красителя. В то же время происходит увеличение температуры текучести окрашенного полимера на 10°C. Наблюдаемый эффект можно

объяснить содержанием в структуре полимера объемных молекул красителя, которые оказывают влияние также на твердость полимерных композиций (она повышается с 36 до 48).

Таким образом, в результате экспериментальных исследований по влиянию фталоцианинового красителя на полимеризацию ϵ -КЛ было показано, что ввод красителя необходимо осуществлять через 20 минут после ввода ТДИ, при этом полученный окрашенный ПКА по термостабильности, а также по физико-механическим свойствам не уступает неокрашенному образцу.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации соглашение №14.B37.21.0838 «Создание перспективных наноструктурированных гетероцепных полимеров с биodeградируемыми свойствами».

Литература

1. Баталова Т.Л. Анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве активаторов: автореф. дис...док. хим. наук – М.:2006. – 19 с.
2. Калинин Т.В. Окрашивание полимерных материалов / Т.В. Калинин, С.Г. Доброневская, Э.А. Аврутина. – Л.: Химия, 1985. – 184 с.
3. Куренков К. Р. Производство поликапроамида / К. Р. Куренков // The chemical. – 2006. – № 6. – С. 6-8.
4. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – С. 1210.
5. Шарбанова И.А., Косолапов А.Н., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Гатинская В.П. Эффективность применения N-замещенных лактамов на основе моноизоцианатов в качестве активаторов анионной полимеризации ϵ -капролактама // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. –Т.15, №9 – С.138-140.
6. Иванова А.В., Галибеев С.С., Спиридонова Р.Р., Бахтияров Р.Ф., Гафаров А.М., Кочнев А.М. Роль природы щелочного металла в процессе анионной сополимеризации ω -додекалактама и ϵ -капролактона // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2007. –№5 – С.56-60.