

УДК 66.095.262.1

А. Н. Федорчук, М. Р. Калимуллина, А. Н. Косолапов,
Д. О. Гнездилов, Р. Р. Спиридонова

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЭНДИКОВОГО АНГИДРИДА, ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПРОДУКТА
ИХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА ***

Ключевые слова: ϵ -капролактам, полиэфир, эндиковый ангидрид, диэтиленгликоль, поликапроамид, анионная полимеризация.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию эндикового ангидрида, диэтиленгликоля и продукта их поликонденсации на полимеризацию ϵ -капролактама.

Keywords: ϵ -caprolactam, polyether, endikovy anhydride, diethylene glycol, polycaproamide, anionic polymerization.

In this article are brought the results of experimental studies of the effect of endikovy anhydride, diethylene glycol and product of their polycondensation on polymerization of ϵ -caprolactam.

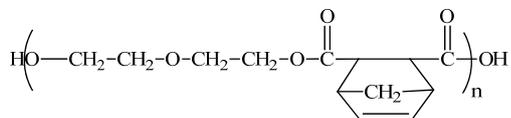
Введение

Введение в полимеры добавок, позволяет получить свойства, качественно отличающиеся от свойств характерных для материалов полимерной группы. К таким свойствам относятся улучшенные механические, электромагнитные, физико-химические характеристики. Что значительно расширяет сферы их применения и рынки сбыта [1].

В настоящее время особое внимание уделяется разработке новых полимерных материалов на основе олигомерных технологий, которые позволяют получать полимеры с улучшенным комплексом функциональных характеристик [2].

Интенсивно развивающимся направлением является создание полимерных материалов, содержащих жёсткие каркасные норборнанные фрагменты. Внедряя в полимерную матрицу норборнанные фрагменты, можно надеяться на получение полимеров со специальными свойствами [3].

Целью данной работы являлось проанализировать влияние диэтиленгликоля (ДЭГ) и эндикового ангидрида (ЭА) и продукта их поликонденсации (ПЭЭА):



на анионную полимеризацию ϵ -капролактама (ϵ -КЛ), а также на физико-механические свойства ПКА.

Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе являлся ПКА, полученный анионной полимеризацией ϵ -КЛ в лабораторных условиях по методике [4].

В качестве активатора использовался промышленный активатор Вгугголен С 20 Р. В качестве катализатора использовалась натриевая соль (Na-КЛ), синтезированная по методике [5].

В качестве добавок использовался ЭА, ДЭГ, ПЭЭА. Введение добавок осуществлялось через 10, 15, 20, 30 минут после введения активатора.

ПЭЭА был получен путем высокотемпературной поликонденсации в токе азота при температуре 140°C в течение двух часов и в течение 6-10 часов при 200°C до достижения заданного кислотного числа. Мольное соотношение реагентов ЭА и ДЭГ составляли [1:1,2].

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. ПТР определялся в соответствии с ГОСТ 11645-83 на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ с диаметром капилляра 0,2095±0,0005 см. Температура испытаний составляла 230°C, нагрузка – 2,16 кг.

Определение физико-механических свойств проводилось на разрывной машине Inspect mini. Водопоглощение определялось выдерживанием полученных образцов в дистиллированной воде до прекращения изменения массы образца.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния ДЭГ с ЭА, а также ПЭЭА на процесс полимеризации ϵ -КЛ показало, что реакция не идет, даже при существенном увеличении содержания катализатора и активатора. Введение компонентов на любой стадии, приводило к полной остановке реакции. Подобный эффект наблюдался при варьировании содержания добавок от 10⁻² до 1 мол. %.

Следует отметить, что в системе, не содержащей ДЭГ с ЭА, а также ПЭЭА наблюдалось увеличение вязкости уже через 15-20 минут после введения активатора. Однако при введении ПЭЭА через 30 минут после введения активатора реакция останавливалась, а реакционная масса чернела. При этом снижалась вязкость системы. Таким образом, ПЭЭА выступал в качестве ингибитора, а также деструктанта полимеризации ϵ -КЛ.

Получить ПКА оказалось возможным только, при использовании ПЭЭА в концентрации 10^{-4} мол.%. При этом выход полимера составил 77%, тогда как для ПКА без олигоэфира – 98%.

Из данных, полученных методом ДСК, видно, что для ПКА, содержащего ПЭЭА наблюдается большое количество непрореагировавшего ϵ -КЛ, а также широкий пик плавления ($130-180$ °C), в то время как немодифицированный ПКА характеризуется узким пиком плавления и равновесной температурой плавления равной 220 °C.

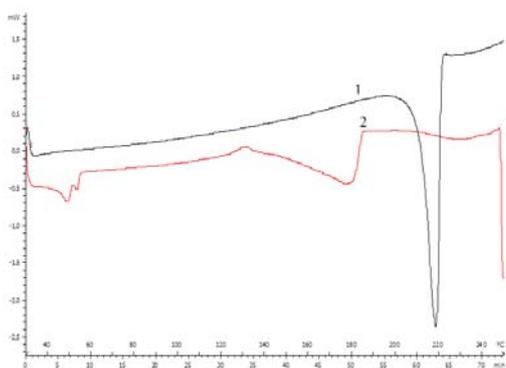


Рис. 1 – ДСК - кривые поликапроамида: 1 – без добавок, 2 – содержащего ПЭЭА (10^{-4} мол.%)

Термомеханическая кривая ПКА, содержащего ПЭЭА, характеризуется низкими значениями температур начала размягчения (204 °C) и текучести (рис. 2).

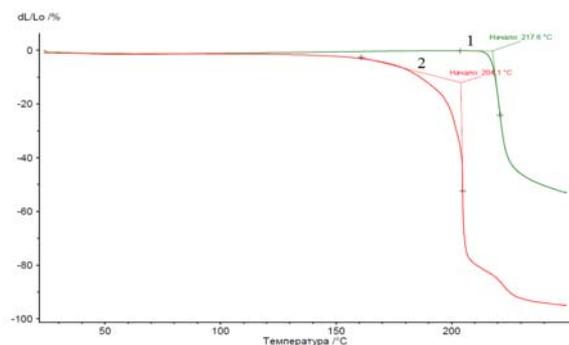


Рис. 2 – ТМА - кривые поликапроамида: 1 – без добавок, 2 – содержащего ПЭЭА (10^{-4} мол.%)

Наличие низкомолекулярных фракций в структуре полимера приводит к снижению термостойкости образцов, твердости и физико-механических свойств. Как показано на рисунке (рис. 3) образцы, содержащие ПЭЭА, теряют вес

при более низкой температуре, чем ПКА без добавок.

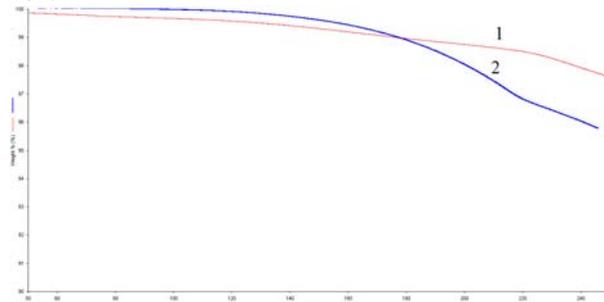


Рис. 3 – ТГА-кривые поликапроамида: 1 – без добавок, 2 – содержащего ПЭЭА (10^{-4} мол.%)

Большое содержание низкомолекулярных фракций привело к ПТР $5,13$ г/10мин, по сравнению $2,49$ г/10мин немодифицированного ПКА. Кроме того, он обладал высоким значением водопоглощения ($4,5\%$), низкими физико-механическими свойствами ($\sigma_p = 22$ МПа, $\epsilon = 67\%$).

Таким образом, в работе впервые было изучено влияние ЭА, ДЭГ и ПЭЭА на процесс анионной полимеризации ПКА. Показано, что реакцию с ПЭЭА возможно проводить только при концентрации ПЭЭА меньше 10^{-4} мол.%.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013г. (соглашение №14.В37.21.0838 и ГК 16.740.11.0503)

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. Калининская Т.В. Окрашивание полимерных материалов / Т.В. Калининская, 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. 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
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.

А. Н. Федорчук – магистр каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, f.n.anna@mail.ru; М. Р. Калимуллина – магистр той же кафедры, ritbul251189@rambler.ru; А. Н. Косолапов – асп. той же кафедры; Д. О. Гнездилов – асп. той же кафедры, 9minut@mail.ru; Р. Р. Спиридонова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, RSpiridonova@rambler.