

УДК 541.64:547.466.3

Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); Е. Н. Жданук, аспирант (БГТУ)

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА-6 ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИМ КАРДОВЫМ ПОЛИИМИДОМ

В изотермических и адиабатических условиях изучена модификация и анионная полимеризация капролактама в присутствии анилинфталейн полиимида в качестве модификатора полиамида и активатора полимеризации мономеров. Показано, что полученная структура сополимера полиамида-6 и циклоалифатического анилинфталейнполиимида характеризуется лучшей водостойкостью и термической стабильностью, более высоким содержанием гелевой фракции при синтезе в изотермических условиях.

The modification and anionic polymerization of caprolactam in the presence of cycloaliphatic anylinphtaleine polyimide as modifier of polyamide and activator polymerization of monomers has been studied under isothermic and adiabatic conditions. It has been shown that despite the crosslinked structure the produced graft copolymers of polyamid-6 and cycloaliphatic anylinphtaleine polyimide are characterized by better water resistance and thermal stability, a higher content of the gel fraction by copolymers prepared under the isothermal conditions.

Введение. Одним из наиболее крупнотоннажных промышленных алифатических полиамидов является полиамид-6 (поли-ε-капролактан или поликапроамид).

Промышленное производство поли-ε-капролактама осуществляется в Республике Беларусь на Гродненском ПО «Химволокно». Полимер перерабатывается как в волокна, так и в литьевые изделия конструкционного назначения. Мономер для синтеза полиамида-6 – ε-капролактан получают также в Беларуси на Гродненском ПО «Азот». Большие масштабы производства полиамидных материалов обусловлены рядом их технически ценных свойств: прочностью, износостойкостью, хемостойкостью, высокой ударной вязкостью, усталостной выносливостью. Однако полиамиды характеризуются низкой термо- и светостойкостью. Процессы деградации полиамидов, протекающие под действием тепла и света в присутствии кислорода воздуха, могут быть предотвращены различными способами: физической модификацией изделия в процессе его получения с образованием структуры, более устойчивой к внешним воздействиям; химической модификацией полимера; применением стабилизаторов различных типов.

Основная часть. Эффективными термостабилизаторами для волокон из полиамида-6 являются фосфорсодержащие фенозаны (фенозан-Ф и фенозан-57). Но они уступают по эффективности ароматическим аминам и защищают полиамид-6 в мягких условиях (до 150°C), поэтому применяются только для термостабилизации пластмасс.

Достаточно много внимания уделяется проблеме термостабилизации полиамида-6 металлосоодержащими стабилизаторами: органическими и неорганическими металлосоодержащими соединениями (в их составе присутствуют

ионы металлов переменной валентности – марганца, хрома, кобальта, меди и др.), а также их комплексы с органическими лигандами.

Среди металлосоодержащих стабилизаторов наибольшее распространение получили соединения меди. В многочисленных патентах и статьях предлагается использовать для стабилизации полиамида-6 как аква-соли, так и комплексы меди. Они обеспечивают высокую термостабильность при воздействии температур 150–200°C, сохраняют внешний вид полимера и его достаточно высокую прочность при продолжительном воздействии света.

Однако медьсодержащие добавки слегка окрашивают полиамид-6, а при производстве волокон значительно сокращают срок службы фильерных комплектов из-за выседения меди.

Следует отметить, что в Республике Беларусь отсутствует производство стабилизаторов для полимерных материалов, хотя объемы переработки полимеров, требующих стабилизации, весьма значительны. Потребность в стабилизаторах удовлетворяется за счет импорта, что приводит к заметному удорожанию изделий и снижению рентабельности их производства.

В этой связи представляет интерес изучение возможности термостабилизации полиамида-6 растворимыми олиго- и полиимидами. Как показано в работе [1], модификация полиамида-6 в процессе его получения при полимеризации ε-капролактама ароматическими полиимидами различного строения можно получить привитые сополимеры сшитой структуры.

Изменяя природу ароматических полиимидов и их молекулярную массу, можно варьировать степень сшивки, свойства сополимеров и микроструктуру пленок из них [1–3].

В настоящей работе проведено изучение возможности термостабилизации полиамида-6

растворимым кардовым полиимидом с цикло-алифатическими диангидридными фрагментами.

Выбор такого полиимида в качестве модификатора обусловлен особенностью пространственной конфигурации диангидрида бицикло(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (БЦОТК) и химического строения ароматического диамина 9,9'-бис(4-аминофенил)фталина (Афт), содержащего боковые объемистые группировки, циклически связанные с центральным углеродным атомом (кардовые), что предопределяет растворимость полиимидов, синтезируемых на их основе по схеме.

Синтез полиимидов осуществляли высокотемпературной конденсацией эквимольных количеств исходных мономеров в *m*-крезоле. Существенным преимуществом этого метода по сравнению с двустадийным является отсутствие деструктивных процессов при проведении реакции в *m*-крезоле, возможность получения менее дефектной структуры полиимида благодаря меньшей разнородности молекул.

Взаимодействие диангидрида бицикло(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты с кардовым диамином (Афт) проводили при постепенном подъеме температуры от 20 до 200°C в *m*-крезоле, который является не только раствори-

телем, но и проявляет каталитическое действие при циклизации полиамидокислот в растворе. При этом вначале образуется олигоамидокислота, не растворимая в *m*-крезоле, но растворяющаяся при последующем нагревании раствора выше 100°C (при превращении полиамидокислоты в полиимид). Нагревание раствора при 160–200°C приводит к повышению его вязкости.

Время синтеза, необходимое для завершения полициклизации в растворе и получения высокомолекулярного полиимида в растворе *m*-крезола при 200°C, составляло 3 ч. Молекулярную массу полиимида оценивали по величине характеристической вязкости $[\eta]$ раствора полимера в диметилформамиде при 20°C. Она составляла 0,52 дл/г.

Строение полиимида подтверждали данными ИК-спектроскопии: наличием в спектрах пленок полос поглощения в области 1710, 1770 см^{-1} , характерных для колебаний имидного карбонила, и 1361, 710 см^{-1} , характерных для колебаний имидного цикла [4]. ИК-спектры (в КВг) снимали на ИК-Фурье-спектрометре фирмы «Nicolet» (США).

Контроль полноты циклизации осуществляли с помощью метода газожидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР ^{13}C .

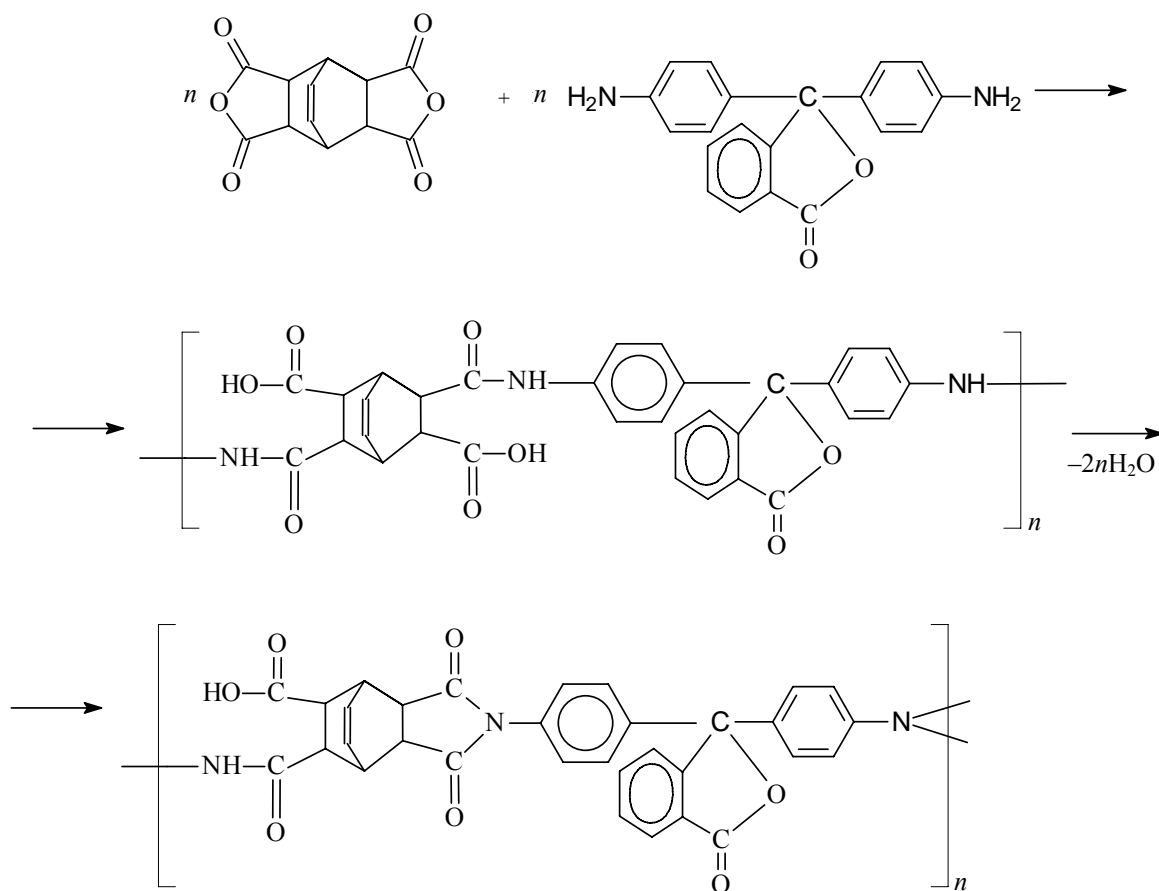


Схема синтеза полиимида

Для определения термических характеристик полученного полиимида использовали метод динамического термогравиметрического анализа (ТГА) – образцы пленок исследовали на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей при скорости подъема температуры на воздухе 5°C/мин, навеска 100 мг.

Температура 5%-ной потери массы составляла – 430°C, температура 10%-ной потери массы – 440°C, температура 50%-ной потери массы – 550°C.

Для механических испытаний пленки толщиной 20–25 мкм получали поливом 20%-ных растворов ПИ в диметилформамиде на стеклянные подложки с последующей сушкой при повышенной температуре сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Прочность пленок составляла 72 МПа, модуль упругости – 1920 МПа, относительное удлинение – 8%. Синтезированный полиимид хорошо растворяется в полярных апротонных растворителях и в растворителях фенольного типа.

Химическую модификацию полиамида-6, синтезированного растворимым кардовым полиимидом, осуществляли в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии каталитической системы 0,75–1,00 мол. % MgBr – ϵ -капролактама (МБКЛ) и 5 мас. % растворимого и плавкого кардового полиимида, синтезированного на основе АфТ и диангида БЦОТК, выполняющего роль активатора полимеризации ϵ -капролактама и модификатора полиамида-6 в условиях подъема температуры расплава от 150 до 180°C, в течение 90–100 мин аналогично условиям полимеризации, проводимой в изотермическом и адиабатическом режимах, осуществляемым в работе [1]. Как отмечается в этой работе, в адиабатических условиях процесса полимеризации и сополимеризации (в отсутствие обмена с окружающей средой) физико-механические свойства получаемых полимеров и сополимеров улучшаются по сравнению с образцами, полученными в изотермическом режиме. Адиабатические условия проведения процесса достигались путем симбатного увеличения температур теплоносителя и реакционной среды.

Содержание гель-фракции сополимеров полиамида-6 и растворимого циклоалифатического кардового полиимида определяли путем экстракции образцов в *m*-крезоле в аппарате Сокслета. Экспериментально установлено, что мономер (капролактама) полностью расходуется в процессе полимеризации. Образцы полученных сополимеров поликапроамида, модифицированного кардовым циклоалифатическим полиимидом, обладают

слегка желтоватым окрашиванием, интенсивность которого зависит от концентрации полиимида и катализатора. Полученные образцы сополимеров полиамида-6 и полиимида набухают в *m*-крезоле, в муравьиной и серной кислотах. При продолжительном выдерживании образцов (свыше 10 сут) в растворах кислот набухшие сополимеры переходят в раствор, образуя однородную прозрачную систему.

Анализ данных ДТА полученных модифицированных образцов полиамида-6 показал, что температура, при которой происходит 5%-ная потеря массы модифицированного полиимидом поликапроамида, составляет 284°C, то есть термостойкость сополимеров с кардовым циклоалифатическим полиимидом на 20–30°C выше, чем у немодифицированного полимера. Величина T_5 возрастает с увеличением концентрации полиимида. Для механических испытаний пленки толщиной 20–50 мкм получали поливом 10%-ных растворов сополимеров полиамида-6 с растворимым циклоалифатическим полиимидом АфТ-БЦОТК в концентрированной муравьиной кислоте на стеклянные подложки с последующей сушкой при повышенной температуре сначала на воздухе, а затем в вакууме. Как показали проведенные испытания, полиамид-6, модифицированный 5 мас. % ПИ, характеризуется меньшим модулем упругости (1,8 МПа) при сжатии, чем гомополимер (полиамид-6) (2,3 МПа).

Существенным недостатком ПКА является относительно высокое водопоглощение, приводящее к ухудшению прочности и стабильности изделий, особенно при их эксплуатации в средах с повышенной влажностью. Как показали результаты исследований, при модификации ПКА кардовым циклоалифатическим полиимидом, также как и ароматическим фторсодержащим полиимидом [1], для модифицированного полиамида-6 снижается предельное водопоглощение на 10–30% в зависимости от температурного режима синтеза (изотермического или адиабатического соответственно) в присутствии полиимида.

Заключение. Таким образом, установлено, что полученные привитые сополимеры поликапроамида с кардовым циклоалифатическим полиимидом, синтезированным одностадийной высокотемпературной поликонденсацией эквивалентных количеств диангида бицикло/2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты и диамина анилинфталейна в *meta*-крезоле, характеризуются более высокой водо- и термостойкостью.

Литература

1. Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекапролактамом в присутствии ароматических полиимидов / Я. С. Выгодский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48. – № 6. – С. 885–891.

2. Анионная полимеризация капролактама в присутствии полиимидов в качестве макромолекулярных активаторов / Я. С. Выгодский

[и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 1188–1895.

3. Анионная полимеризация капролактама в присутствии ароматических диимидов / Я. С. Выгодский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1077–1085.

4. Кардовые полиимиды циклоалифатических тетракарбоновых кислот / А. И. Воложин [и др.] // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 280. – № 5. – С. 1169–1172.

Поступила 26.03.2010