

УДК 678.5

*В.Л. Авраменко^a, Карими Язди Амир Эхсан^b***ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА *IN SITU* В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ КАТАЛИЗАТОР–АКТИВАТОР**^a Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»^b Mashhad Adhesive Company, Mashhad, Iran

Целью данной работы было исследование анионной полимеризации ϵ -капролактама с использованием каталитической системы, в которой катализатором являлась натриевая соль капролактама (НК), а активатором – гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). Для оценки продолжительности индукционного периода было исследовано влияние количества катализатора и активатора на время начала полимеризации. Было установлено, что оптимальным соотношением мономер-катализатор-активатор является содержание НК и ГМДИ 3–4 мас.% (по отношению к массе мономера). Дальнейшее увеличение содержания активатора практически не оказывает влияния на количество остаточного мономера в готовом полимере. При этом среднemasсовая молекулярная масса полимера, полученного анионной полимеризацией, составляет 52501–52532, в то время как среднemasсовая молекулярная масса промышленного образца ПА-6, полученного гидролитической полимеризацией, составляет 44985. Показано, что процесс получения ПА-6 анионной полимеризацией проходит практически без индукционного периода. Полученный по рекомендованным составам полимер характеризуется более низким содержанием остаточного мономера, что не требует громоздких технологических операций по его удалению, как при гидролитической полимеризации. На основании полученных данных приведена предположительная схема анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии катализатора НК и активатора ГМДИ.

Ключевые слова: ϵ -капролактамы, гексаметилендиизоцианат, полимеризация *in situ*, основные свойства полимера, каталитические системы.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-5-10

Введение

Основным промышленным способом получения полиамида ПА-6 является гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама. Изучению процесса гидролитической полимеризации посвящен ряд работ [1–4].

Этот процесс представлен тремя основными схемами (периодический автоклавный метод и два непрерывных в реакторах колонного типа различной конструкции). Механизм реакции считается установленным, но тем не менее продолжается изучение отдельных вопросов в рамках этого механизма (таких как природа концевых групп, роль ϵ -аминокапроновой кислоты, порядок констант равновесия и др.) [4,5].

Гидролитическая полимеризация отличается длительностью (24–30 ч), имеет индукцион-

ный период и является обратимым процессом. Способ катионной полимеризации лактамов [5] промышленного применения не нашел из-за особенностей процесса и своей малоизученности.

В настоящее время значительное внимание уделяется анионной полимеризации ϵ -капролактама, позволяющей получать как полимер, так и изделия непосредственно в ходе реакции [6–8]. В качестве катализатора анионной полимеризации ϵ -капролактама чаще всего используют его натриевую соль (НК). Особенно интересен с научной и прикладной точек зрения метод получения ПА-6 в присутствии НК и ряда соединений, которые применяются в качестве активаторов (ускорителей) процесса полимеризации, имеющих структуру N-ациллактама (прямые активаторы) или формирование N-ацетил-

лактамой структуры *in situ*, реакцией ϵ -капролактама с ангидридами, хлоридами, сложными эфирами, эфирами изоциановой кислоты и др. (косвенные активаторы) [7].

Под действием таких каталитических систем анионная полимеризация протекает практически без индукционного периода в отличие от гидролитической в течение короткого времени (от нескольких минут до 1,0–1,5 ч) при температурах ниже температуры плавления полимера (140–200°C) и нормальном давлении. Способ анионной полимеризации отличается необратимостью.

Несмотря на описание в литературе довольно большого количества активаторов анионной полимеризации, до настоящего времени каталитические системы анионной полимеризации (катализатор-активатор) систематически не изучались.

Между тем, катализатор и активатор являются определяющими при протекании анионной полимеризации ϵ -капролактама. Степень полимеризации и другие свойства образующегося полимера зависят от типа, метода подготовки, качества и количества катализатора и активатора. Только оптимальные соотношения мономера, катализатора и активатора могут обеспечить наиболее полную степень конверсии мономера, а, следовательно, наименьшее его количество в образующемся полимере [6]. Кроме того, сам метод и технологические параметры процесса могут также влиять на степень полимеризации, которая является критическим параметром для свойств ПА-6 [6,9,10].

Целью нашей работы было исследование анионной полимеризации ϵ -капролактама с использованием каталитической системы, в которой катализатором являлась натриевая соль капролактама, а активатором – гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) [10]. Систематические исследования такой системы ранее не проводились, несмотря на ее перспективность.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

ϵ -капролактама – молекулярная масса 113,16 г/моль, $\rho_{20}=1020$ кг/м³, температура плавления 68,8°C, массовая доля основного вещества 99,99%, квалификация “х.ч.”, производство фирмы BASF (Германия).

Натриевая соль капролактама – молекулярная масса 147,66 г/моль, $\rho_{20}=1130$ кг/м³, температура плавления 220°C, массовая доля основного вещества 99,99%, квалификация “х.ч.”, производство фирмы Karagin Co (Иран).

Гексаметилендиизоцианат – молекулярная

масса 168,2 г/моль, $\rho_{20}=1047$ кг/м³, температура плавления 67°C, массовая доля основного вещества 99,99%, квалификация “х.ч.”, производство фирмы Phodia (Франция).

Методика синтеза

В стеклянный четырехгорлый реактор объемом 500 мл с мешалкой вводили нужное количество ϵ -капролактама, нагревали его до образования расплава и тщательно перемешивали, после чего вводили активатор – гексаметилендиизоцианат в количестве 4 мас.%, от количества введенного ϵ -капролактама и катализатор – натриевую соль капролактама – 4% от массы введенного ϵ -капролактама. Смесь перемешивали на протяжении 5 мин, после чего расплав полимера сливали на охлаждающую ленту (если предполагались гранулы) или в форму (если получали блок). Полимер из охлажденной ленты измельчали и гранулировали на двухшнековом экструдере ZSK (Coperion, Германия). Кроме этого, получали блоки в виде заготовок для механической обработки заливкой в формы. В дальнейших исследованиях использовали гранулированный полимер. Для оценки времени индукционного периода было исследовано влияние количества катализатора и активатора на время начала полимеризации.

Для определения оптимальных составов реакционной смеси сравнивали среднемассовую молекулярную массу (\bar{M}_w) в исследуемых образцах ПА-6, определяемую по методике [11,12], со среднемассовой молекулярной массой промышленного ПА-6, полученного гидролитической полимеризацией.

Содержание остаточного мономера определяли часовым кипячением образца полимера в воде с последующей сушкой образцов при 80°C в течение 24 ч.

Содержание остаточного мономера (X) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0},$$

где m_0 – масса исходного образца, г; m – масса образца после кипячения и сушки, г.

Результаты и обсуждение

Для оценки времени индукционного периода исследовано влияние количества активатора и катализатора на время начала полимеризации. Из полученных экспериментальных данных (рис. 1, 2) видно, что при содержании активатора и катализатора в количестве 1% продолжительность индукционного периода состав-

ляет 5 и 8 мин, соответственно.

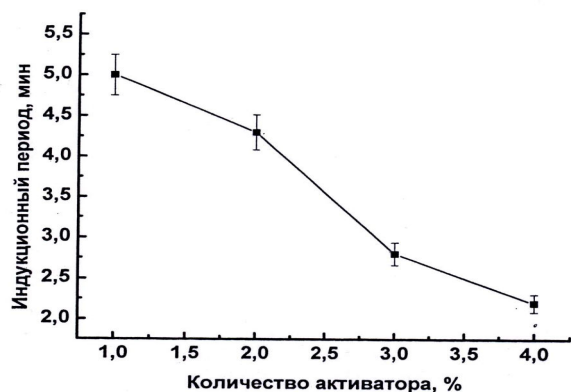


Рис. 1. Влияние количества активатора на продолжительность индукционного периода при содержании катализатора 3%

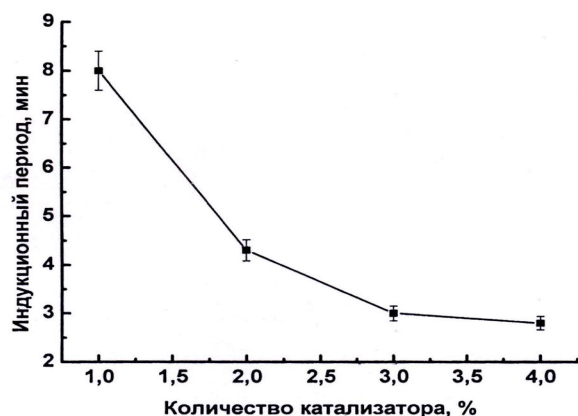


Рис. 2. Влияние количества катализатора на продолжительность индукционного периода при содержании активатора 3%

При содержании 2 мас.% и выше влияние катализатора и активатора практически одинаково. Наименьший индукционный период наблюдается при содержании активатора и катализатора в количестве 4 мас.% в исходной реакционной смеси. В таблице представлены данные по влиянию содержания активатора и катализатора на среднемассовую молекулярную массу ПА-6.

Влияние содержания активатора и катализатора на среднемассовую молекулярную массу полиамида ПА-6

№ образца	Содержание активатора, %	Содержание катализатора, %	\bar{M}_w
I (промышленный образец, полученный гидролитической полимеризацией)	–	–	44985
2	1	1	28751
3	2	2	33205
4	3	3	52532
5	4	4	52501

Не менее важным показателем эффективности выбранного состава полимеризующейся смеси является содержание остаточного мономера в образующемся полимере. Сравнивая процессы гидролитической и анионной полимеризации ϵ -капролактама, необходимо подчеркнуть, что при гидролитической полимеризации после получения полимера используют ряд громоздких технологических приемов для снижения содержания остаточного мономера, что существенно усложняет технологию получения ПА-6. Поэтому нами также было исследовано влияние количества активатора и катализатора на содержание в готовом полимере остаточного мономера.

На рис. 3 приведены полученные экспериментальные данные по содержанию остаточного мономера в образующемся полимере в зависимости от содержания катализатора и активатора. Из полученных данных следует, что увеличение количества активатора до 3–4% существенно уменьшает содержание остаточного мономера. Дальнейшее его увеличение практически не оказывает влияния на содержание остаточного мономера в готовом полимере.

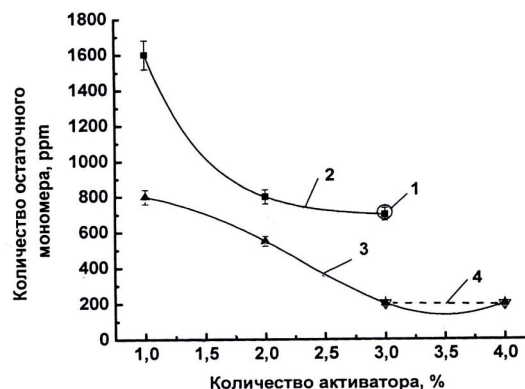


Рис. 3. Зависимость количества остаточного мономера в образующемся полимере от содержания активатора при различном содержании катализатора в исходной смеси: 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 3%; 4 – 4%

2. Установлено, что оптимальным соотношением мономер-катализатор-активатор является содержание НК и ГМДИ 3–4 мас.% по отношению к массе мономера. При этом M_w полимера, полученного анионной полимеризацией, составляет 52501–52532, в то время как M_w промышленного образца ПА-6, полученного гидролитической полимеризацией, составляет 44985.

3. Показано, что процесс получения ПА-6 анионной полимеризацией проходит практически без индукционного периода. Полученный по рекомендованным составам полимер характеризуется более низким содержанием остаточного мономера, что не требует громоздких технологических операций по его удалению, как в гидролитической полимеризации.

4. На основании полученных данных предложена предположительная схема анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии катализатора НК и активатора ГМДИ.

5. Проведение процесса анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии используемой системы катализатор-активатор продолжается 3–4 мин при $170 \pm 5^\circ\text{C}$. Показана возможность завершения процесса полимеризации не только грануляцией готового продукта, но и получением заготовок для механической обработки.

/ Zhang C.-L., Feng L.-F., Hoppe S., Hu G.-H. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol.46. – No. 14. – P.4766-4776.

7. Numerical simulation of reactive extrusion processes of PA6 / Wu L., Jia Y., Sun S., Zhang G., Zhao G., An L. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol.103. – No. 4. – P.2331-2336.

8. Preparation of polyamide 6/silica nanocomposites from silica surface initiated ring-opening anionic polymerization / Yang M., Gao Y., He J.P., Li H.M. // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2007. – Vol.1. – No. 7. – P.433-442.

9. Suteu D., Bilba D., Dan F. Synthesis and characterization of polyamide powders for sorption of reactive dyes from aqueous solutions // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol.105. – No. 4. – P.1833-1843.

10. A novel approach to the preparation of nanoblends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/polyamide 6 / Ji Y., Li W., Ma J., Liang B. // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2005. – Vol.26. – No. 2. – P.116-120.

11. Stabilization of high molecular weight nylon 6 synthesized by anionic polymerization of ϵ -caprolactam / Ueda K., Nakai M., Hosoda M., Tai K. // *Polymer Journal*. – 1996. – Vol.28. – No. 12. – P.1084-1089.

12. Ekhsan K.Y.A., Avramenko V.L., Myshurov D.A. Opredelenie srednemasovoi molekul'arnoi massy poliamida, poluchennogo anionnoi polimerizatsiei ϵ -kaprolaktama // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2012. – No. 48. – P.163-167.

Поступила в редакцию 22.10.18

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Controlled ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in the presence of layered silicates and formation of nanocomposites / Kubies D., Pantoustier N., Dubois P., Rulmont A., Jerome R. // *Macromolecules*. – 2002. – Vol.35. – No. 9. – P.3318-3320.

2. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites by in-situ intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide / Lepoittevin B., Pantoustier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jérôme R., Dubois P. // *Macromolecules*. – 2002. – Vol.35. – No. 22. – P.8385-8390.

3. Heikens D., Hermans P.H., Smith S. On the rate of formation of ϵ -caprolactam upon equilibration of extracted poly- ϵ -aminocaproic acid polymers // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – Vol.38. – No. 133. – P.265-268.

4. Smith S. The re-equilibration of polycaproadamide // *Journal of Polymer Science*. – 1958. – Vol.30. – No. 121. – P.459-478.

5. Volf L.A. Khaityn B.S. Proizvodstvo polikaproadamida. – Moscow: Khimiya, 1977. – 208 p.

6. Grafting of polyamide 6 by the anionic polymerization of ϵ -caprolactam from an isocyanate bearing polystyrene backbone

ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ϵ -КАПРОЛАКТАМУ *IN SITU* У ПРИСУТНОСТІ СИСТЕМИ КАТАЛІЗАТОР-АКТИВАТОР

В.Л. Авраменко, Карими Язді Амір Ехсан

Метою даної роботи було дослідження аніонної полімеризації ϵ -капролактаму з використанням каталітичної системи, в якій катализатором була натрієва сіль капролактаму (НК), а активатором – гексаметилендіізоціонат (ГМДИ). Для оцінювання тривалості індукційного періоду було досліджено вплив кількості катализатора і активатора на час початку полімеризації. Було встановлено, що оптимальним співвідношенням мономер–катализатор–активатор є вміст НК і ГМДИ 3–4 мас.% (за відношенням до маси мономера). Подальше збільшення вмісту активатора практично не впливає на кількість залишкового мономера в готовому полімері. При цьому середньомасова молекулярна маса полімеру, одержаного аніонною полімеризацією, складає 52501–52532, в той час як середньомасова молекулярна маса промислового зразка ПА-6, одержаного гідролітичною полімеризацією, становить 44985. Показано, що процес одержання ПА-6 за допомогою аніонної полімеризації відбувається практично без індукційного періоду. Одержаний за рекомендованим складом полімер характеризується більш низьким вмістом залишкового мономера, що не вимагає громоздких технологічних операцій з його видалення, як при гідролітичній полімеризації. На підставі одержаних даних наведена орієнтовна схема аніонної полімеризації ϵ -капролактаму в присутності катализатора НК і активатора ГМДИ.

Ключові слова: ε-капролактам, гексаметилендізоціонат, полімеризація *in situ*, основні властивості полімеру, каталітичні системи.

STUDY ON THE *IN SITU* ANIONIC POLYMERIZATION OF ε-CAPROLACTAM IN THE PRESENCE OF A CATALYST–ACTIVATOR SYSTEM

V.L. Avramenko ^{a,*}, K.Y.A. Ekhsan ^b

^a National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^b Mashhad Adhesive Company, Mashhad, Iran

* e-mail: avramenko@kpi.kharkov.ua

The aim of this work was to study the anionic polymerization of ε-caprolactam using a catalytic system in which the catalyst was the sodium salt of caprolactam (NaC) and the activator was hexamethylene diisocyanate (HMDI). The effect of the amount of catalyst and activator on the start of polymerization was investigated to estimate the induction time. It was found that the optimum monomer-catalyst-activator ratio is achieved at the NaC and HMDI content of 3–4 wt.% (with respect to the weight of the monomer). A further increase in the content of the activator practically does not affect the content of residual monomer in the finished polymer. The average molecular weight of a polymer fabricated by anionic polymerization is 52501–52532, while the average molecular weight of an industrial sample PA-6 produced by hydrolytic polymerization is 44985. It was shown that the process of PA-6 production by anionic polymerization occurs practically without any induction period. The polymer fabricated according to the recommended formulations is characterized by a lower content of residual monomer, which does not require cumbersome technological operations to remove it, as compared with a hydrolytic polymerization. On the basis of the obtained data, a tentative scheme of the anionic polymerization of ε-caprolactam in the presence of NaC catalyst and HMDI activator was developed.

Keywords: ε-caprolactam; hexamethylene diisocyanate; *in situ* polymerization; polymer properties; catalytic systems.

REFERENCES

1. Kubies D., Pantoustier N., Dubois P., Rulmont A., Jerome R. Controlled ring-opening polymerization of ε-caprolactone in the presence of layered silicates and formation of nanocomposites. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, pp. 3318–3320.
2. Lepoittevin B., Pantoustier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R., Dubois P. Poly(ε-caprolactone)/clay nanocomposites by *in-situ* intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, pp. 8385–8390.
3. Heikens D., Hermans P.H., Smith S. On the rate of formation of ε-caprolactam upon equilibration of extracted poly-ε-aminocaproic acid polymers. *Journal of Polymer Science*, 1959, vol. 38, pp. 265–268.
4. Smith S. The re-equilibration of polycaprolactam. *Journal of Polymer Science*, 1958, vol. 30, pp. 459–478.
5. Volf L.A. Khaityn B.S., *Proizvodstvo polikaprolamida* [Polycaprolactam production]. Khimiya, Moscow, 1977. 208 p. (in Russian).
6. Zhang C.-L., Feng L.-F., Hoppe S., Hu G.-H. Grafting of polyamide 6 by the anionic polymerization of ε-caprolactam from an isocyanate bearing polystyrene backbone. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, vol. 46, pp. 4766–4776.
7. Wu L., Jia Y., Sun S., Zhang G., Zhao G., An L. Numerical simulation of reactive extrusion processes of PA6. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 103, pp. 2331–2336.
8. Yang M., Gao Y., He J.P., Li H.M. Preparation of polyamide 6/silica nanocomposites from silica surface initiated ring-opening anionic polymerization. *EXPRESS Polymer Letters*, 2007, vol. 1, no. 7, pp. 433–442.
9. Suteu D., Bilba D., Dan F. Synthesis and characterization of polyamide powders for sorption of reactive dyes from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 105, pp. 1833–1843.
10. Ji Y., Li W., Ma J., Liang B. A novel approach to the preparation of nanoblends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/polyamide 6. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, vol. 26, pp. 116–120.
11. Ueda K., Nakai M., Hosoda M., Tai K. Stabilization of high molecular weight nylon 6 synthesized by anionic polymerization of ε-caprolactam. *Polymer Journal*, 1996, vol. 28, pp. 1084–1089.
12. Ekhsan K.Y.A., Avramenko V.L., Myshurov D.A. Opredelenie srednemassovoi molekulyarnoi massy poliamida, poluchennogo anionnoi polimerizatsiei ε-kaprolaktama [Determination of average molecular weight of polyamide obtained by anionic polymerization of ε-caprolactam]. *Visnyk NTU «KhPI»*, 2012, no. 48, pp. 163–167. (in Russian).