



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1079179 A

3 (51) C 08 G 69/44

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 2567997/05
(22) 24.01.78.
(31) 7701886
(32) 24.01.77
(33) Франция
(46) 07.03.84. Бюл. № 9
(72) Жерар Делеан, Бернар Герен
и Клод Пулэн (Франция)
(71) Анто Шими (Франция)
(53) 678.675(088:8)
(56) 1. Патент Франции № 2273021,
кл. C 08 g 23/00, 1976 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ-
СЛОЖНЫХ БЛОК-СОПОЛИЭФИРАМИДОВ реак-
цией алифатических полиамидов, со-
держащих две концевые карбоксильные

группы, с молекулярной массой 1300-
2090 и полиоксиалкиленгликоля с моле-
кулярной массой 650-1000 в присутст-
вии катализатора при перемешивании и
нагревании в вакууме, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что, с целью улуч-
шения стойкости полимера к гидролизу
при нагревании, реакцию проводят
в присутствии алифатического полиами-
да, с молекулярной массой 1300-2100,
полученного реакцией мономера, выб-
ранного из группы, содержащей 11-ами-
ноундекановую кислоту, капролактam,
додекалактam, в присутствии монокар-
боновой кислоты C_6-C_{18} , и этот поли-
амид используют в количестве 2 -
10 мас.% от блок-сополимера.

(19) SU (11) 1079179 A

Изобретение относится к способу получения линейных алифатических, термопластичных, блок-сополиэфирами-дов с хорошей устойчивостью к гидролизу.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения простых-сложных блок-сополиэфирами-дов реакцией алифатических полиамидов, содержащих две карбоксильные группы с молекулярной массой 1300-2090 и полиоксикалкенгликоля с молекулярной массой 650-1000 в присутствии катализатора при перемешивании и нагревании в вакууме [1].

Известные простые-сложные блок-сополиэфирами-ды обладают хорошими механическими свойствами для получения прессматериалов пленок, покрытий или текстильных волокон. Однако, большинство из сополиэфирами-дов обладают недостаточной устойчивостью к гидролизу вследствие наличия концевых свободных карбоксильных групп, которые способны катализировать реакцию сложозфирных функциональных групп, содержащих в макромолекуле, вызывая таким образом химическую деструкцию макромолекулярной цепи.

Цель изобретения - повышение стойкости к гидролизу при нагревании.

Указанная цель достигается тем, что при получении простых-сложных блок-сополиэфирами-дов реакцией алифатических полиамидов, содержащих две карбоксильные группы с молекулярной массой 1300-2090 и полиоксикалкенгликоля с молекулярной массой 650-1000 в присутствии катализатора при перемешивании и нагревании в вакууме, реакцию осуществляют в присутствии алифатического полиамида с молекулярной массой 1300-2100, полученного реакцией мономера, выбранного из группы, содержащей 11-аминоундекановую кислоту, капролактam, додекалактam в присутствии монокарбоновой кислоты C_6-C_{18} и этот полиамид используют в количестве 2 - 10 мас.% от блок-сополимера.

Предложенный способ заключается в том, что блок-сополиэфирами-ды получают путем поликонденсации алифатических линейных, содержащих две карбоксильные группы олигомерных полиамидов с молекулярной массой 1300-2090, и w, w' -дигидроксированных полиалкиленовых звеньев молекулярной массы 650-1000 в присутствии алифатического линейного, содержащего одну карбоксильную группу полиамида, имеющего на одном конце макромолекулярные цепи карбоксильную группу и на другом конце - углеводородный радикал.

Этот полиамид, содержащий на одном конце макромолекулярной цепи

карбоксильную группу и на другом конце - углеводородный радикал, получают известным способом путем полимеризации или поликонденсации полиамидных алифатических мономеров: капролактама, додекалактама, 11-аминоундекановой кислоты в присутствии одноосновной карбоновой кислоты, которая одновременно играет роль ограничителя макромолекулярной цепи. Этот полиамид используют в количестве 2-10 вес.% от блок-сополимера.

Органическими одноосновными кислотами, которые можно использовать для получения полиамидов с одной карбоксильной группой в макромолекулярной цепи, являются насыщенные алифатические кислоты с C_6-C_{18} атомами углерода, например, капроновая, декановая, лауриновая, стеариновая, миристиновая, пальмитиновая.

Используемые полиамиды с одной карбоксильной группой имеют молекулярный вес 1300-2100.

Полиамиды с двумя карбоксильными группами получают известными способами, заключающимися в том, что осуществляют поликонденсацию линейного алифатического полиамида типа 6,6,6, 6.10,11 или 12, в присутствии насыщенной двухосновной алифатической кислоты, такой, как янтарная, адипиновая, пробковая, азелаиновая, себаиновая, додекандиовая кислоты.

Так как эта дикислота играет роль ограничителя цепи при полимеризации лактама или в реакциях поликонденсации, то вводимое исходное количество должно рассчитываться в зависимости от среднего молекулярного веса, который хотят получить.

Полиамид может быть получен из лактамов или аминокислот, углеводородная цепь которых имеет 4-14 атомов углерода, как, например, капролактam, энантолактam, додекалактam, ундеканоллактam, додеканоллактam, 11-аминоундекановая кислота, 12-аминоундекановая кислота.

Полиамид также может представлять собой продукт конденсации дикарбоновой кислоты с диамином, как, например, нейлоны 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 9.6 продукты конденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой, азелаиновой кислотой, себаиновой кислотой, 1,12-додекандиовой кислотой и нонанметилендиамина с адипиновой кислотой.

Используемые для получения полиамидных звеньев с одной карбоксильной группой и полиамидных звеньев с двумя w, w' -карбоксильными группами мономеры имеют предпочтительно одну и ту же природу.

Простые полиэфиры, содержащие концевые гидроксильные группы, представляют собой линейные или разветвленные полиоксиалкиленгликоли, такие, как полиоксиэтиленгликоль, полиоксипропиленгликоль, полиокситетраметилгликоль, или их смеси или простой сополиэфир, происходящий из предыдущих соединений, и средние молекулярные массы которых составляют 650-1000.

Весовая доля полиоксиалкиленгликоля по отношению ко всему весу составляющих может меняться от 1 до 85%, предпочтительно от 3 до 50%.

Реакция поликонденсации для получения простых-сложных сополиэфироамидов осуществляется в присутствии катализатора при перемешивании и под вакуумом порядка 0,05-15 мм рт.ст., при температурах, которые выше точек плавления составляющих, и которые необходимы для поддержания реакционной массы в жидком состоянии, причем эти температуры составляют 100-400°C и предпочтительно 200-300°C.

Продолжительность реакции может меняться от 10 мин до 10 ч, предпочтительно она составляет 1-7 ч. Эта продолжительность реакции зависит от природы полиоксиалкиленгликоля и должна быть достаточной для достижения конечной вязкости, необходимой для получения продукта с хорошими свойствами для прессовочных или экструзируемых пластмасс.

Добавки, такие, как антиоксиданты, стабилизаторы, придающие устойчивость к свету и теплу; вещества, придающие огнестойкость, красители, могут быть добавлены к получаемому поликонденсату до операций переработки или, если возможно, в процессе операции поликонденсации, для улучшения свойств продукта или модификаций его характеристик в зависимости от требований при определенном использовании.

Следует отметить, что в начале реакции следует антиоксидант, 4,4'-бис диметилбензил -дифениламин -который при придании стабилизирующего эффекта против старения обладает свойством придавать реакции более регулярную скорость протекания без изменения конечного результата.

Контрольные измерения и идентификация полученных продуктов: характеристическая вязкость определяется в метакрезоле при 25°C с помощью вискозиметра Убеллоде; деформационные характеристики измеряются по норме ASTM D 638.

Следующие примеры даны в качестве иллюстративных, но не ограничивающих объема изобретения.

Пример 1. В реактор емкостью 1 л вводят 224 г полиамида-11 с двумя карбоксильными группами средней молекулярной массы $M_n=2090$, предварительно полученного путем поликонденсации 11-аминоундеконовой кислоты в присутствии адипиновой кислоты и 36 г полиамида-11 с одной карбоксильной группой средней молекулярной массы $M_n = 2000$, предварительно полученного путем поликонденсации 11-аминоундекановой кислоты в присутствии стеариновой кислоты. Затем добавляют 125 г полиокситетраметилгликоля средней молекулярной массы $M_n = 1000$ и 1,5 г тетрабутилортотитаната и 4 г 4,4'-бис-(α,α' -диметилбензил)-дифениламина.

Над реакционной смесью создают инертную атмосферу и нагревают до тех пор, пока температура не достигнет 260°C, затем внутри реактора создают вакуум при поддержании интенсивного перемешивания, начиная с момента, когда осуществляется плавление составляющих. Реакция таким образом продолжается в течение 3 ч при 260°C под вакуумом 0,1 мм рт.ст. и скорость перемешивания постепенно уменьшается с возрастанием вязкости реакционной среды.

Этот полученный продукт имеет характеристическую вязкость $\eta = 1,5$. Согласно термическому дифференциальному анализу он имеет т.пл. 173°C.

Количественные определения концевых групп этого продукта дают следующие результаты:

NH ₂	следы
COOH	0,01 экв/г

Высушенный продукт затем экстрадируют с помощью экструдера Brabender при 210°C и со скоростью 80 об/мин. затем инжестируют на пресс ARBURC.

Динамометрические испытания дают следующие результаты:

Напряжение в точке текучести (при пределе текучести, кг/см ²)	95
Удлинение в точке текучести, %	16
Разрывное напряжение, кг/см ²	321
Удлинение при разрыве, %	480

Образцы погружают в пермутированную воду и пробы отбирают во времени, получая следующие результаты.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
4	25	100	510	310
7	25	105	505	305
11	25	110	500	280
14	25	110	500	270
21	25	115	350	165
28	25		13	80

Пример 2. В качестве сравнения получают стандартный простой сложный сополиэфир, т.е. без использования полиамида с одной карбоксильной группой.

В реактор емкостью 1 л вводят 314 г полиамида-11 с двумя карбоксильными группами средней молекулярной массы $M_n = 2090$, полученного предварительно путем поликонденсации 11-аминоундекановой кислоты в присутствии адипиновой кислоты, 150 г полиокситетраметилэгликоля

20 средней молекулярной массы $M_n = 1000$, 1,5 г тетрабутилортотитаната и 5 г 4,4'-бис-(α, α' -диметилбензил)-дифениламина.

Реакцию проводят в тех же условиях, что в примере 1.

25 Получают следующие характеристики:

30 $[\eta]$ 1,5
NH₂ следы
COOH 0,07 мэкв/г
т.пл. 173°C

Технологические испытания дают следующие результаты.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %
0	90	14	260	350
4	115	24	190	260
7	120	24	190	260
11	120	24	155	130
14			125	30

Нужно отметить, что при тех же рабочих условиях поликонденсат, полученный без полиамида с одной карбоксильной группой, сохраняется только 7 дней вместо 14.

Пример 3. В реактор из нержавеющей стали емкостью 6 л, снабженный устройством для перемешивания с переменной скоростью, вводят 910 г порошка полиамид-6 с двумя карбоксильными группами средней молекулярной массы $M_n = 1300$, полученного предварительно путем полимеризации ϵ -капролактама в присутствии адипиновой кислоты в качестве огра-

55 ничителя цепи, 130 г порошка полиамида-6 с одной карбоксильной группой средней молекулярной массы $M_n = 1300$, полученного предварительно путем полимеризации ϵ -капролактама в присутствии энантовой кислоты в качестве ограничителя цепи, 520 г полиокситетраметилэгликоля средней молекулярной массы $M_n = 650$, 1,6 г тетраизопропилортотитаната и 14 г 4,4'-бис-(α, α' -диметилбензил)-дифениламина.

65 Внутри реактора создают вакуум (ниже 0,5 тор), перемешивают с не-

значительной скоростью, и нагревают. Когда температура достигнет 200°C, реакционная масса полностью расплавляется и скорость перемешивания увеличивается в достаточной степени, чтобы получить тщательную смесь двух несмешивающихся фаз - простого полиэфира и полиамида. Продолжают нагревать до тех пор, пока температура реакционной массы не достигнет 260°C.

Реакцию продолжают вести в течение времени, достаточного для получения продукта соответствующей вязкости, обладающего следующими характеристиками:

5	$[\eta]$	1,5
	NH ₂	следы
	COOH	0,1 мэкв/г
	т.пл.	191°C

10 Образцы подвергают гидролизу в пермутированной воде при 100°C.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	14	100	390	360
2	30	117	270	260
5	30	117	265	255
7	30	117	265	250
14	28	119	180	210
21	0	0	0	0

Пример 4. В качестве сравнения синтезируют стандартный простой-сложный сополиэфироамид без использования полиамида с одной карбоксильной группой.

В реактор емкостью 2 л вводят 350 л полиамид-6 с двумя карбоксильными группами средней массы $M_n=1300$, предварительно полученного поликонденсацией ϵ -капролактама в присутствии адипиновой кислоты, 175 г полиокситетраметилэгликоля средней молекулярной массы $M_n = 650$; 1 г тет-

30 рабутилортотитаната и 10,5 г 4,4'-бис-(α, α' -диметилбензил)дифениламина.

Реакцию проводят в тех же условиях, что в примере 3.

35 Полученный продукт имеет следующие характеристики:

$[\eta]$	1,45
NH ₂	следы
COOH	0,075 мэкв/г
т.пл.	192°C

40 Образцы подвергают гидролизу в пермутированной воде при 100°C.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	12	90	365	310
2	24	100	170	200
7	24	100	65	150
10	0	0	0	0

По сравнению с примером 3 видно, что поликонденсат, полученный без полиамида с одной карбоксильной группой, сохраняется только 2 дня вместо 7 дней.

Пример 5. В реактор емкостью 2 л вводят 243 г полиамида-11 с двумя карбоксильными группами

60 средней молекулярной массы $M_n=2090$, предварительно полученного поликонденсацией 11-аминоундекановой кислоты в присутствии адипиновой кислоты, 17,5 г полиамида-11 с одной карбоксильной группой средней молекулярной массы $M_n = 2000$, предварительно полученного поликонденса-

цией 11-аминоундекановой кислоты в присутствии стеариновой кислоты, затем добавляют 131 г полиоксиэтиленгликоля средней молекулярной массы $M_n = 1000$, 1,5 г тетрабутилортотитаната и 5 г 4,4'-бис-(α, α' -диметилбензил)-дифениламина.

Реакция проводится в тех же условиях, что и в примере 1. Получен-

ный продукт имеет следующие характеристики:

$[\eta]$	1,5
NH_2	следы
$COOH$	0,01 мэкв/г
т.пл.	173°C

Образцы подвергают гидролизу в пермутированной воде при 100°C.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	24	105	420	290
2	24	105	420	290
5	23	105	420	290
7	24	100	420	280
14	24	95	380	240
21	0	0	0	0
28				

Пример 6. Работают по методу, описанному в примере 1, но используют 8 г полиамид 11-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 1950$, предварительно полученный поликонденсацией 11-амино-

ундекановой кислоты в присутствии капроновой кислоты. Полученный продукт имеет собственную вязкость, равную 1,5, и точку плавления 173°C.

30 Количественный анализ концевых групп, осуществленный на этом продукте, дает следующие результаты:

NH_2	Следы,
$COOH$	0,012 мэкв/г

35 Высушенный продукт затем экстрадируют с помощью экструдера и подвергают испытанию на гидролиз с заменяемой водой при 100°C, как указано в примере 1.

40 Получены следующие результаты.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	20	103	450	310
4	22	102	450	308
11	22	100	435	300
14	22	95	430	290
21	21		320	190

Пример 7. Работают по методу, описанному в примере 1, но используют 32 г полиамида 11-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 2060$, предварительно полученным поликонденсацией 11-аминоундекановой кислоты в присутствии декановой кислоты.

Полученный продукт имеет следующие характеристики:

Характеристическая вязкость	1,45
Точка плавления, °C	173
NH_2 концевые	Следы
$COOH$ концевые, мэкв/г	0,01

После сушки продукт затем экструдируют с помощью экструдера и под-

вергают испытанию на термогидролиз при 100°C, как указано в примере 1.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	22	102	460	308
4	22	102	455	305
10	22	100	450	305
14	22	100	443	300
15	22	96	439	297
21	20		310	180

Пример 8. Работают, как описано в примере 3, используя 30 г полиамида 6-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 1320$, предварительно полученного полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии стеариновой кислоты.

Полученный продукт имеет следующие характеристики:

Характеристическую вязкость 1,52
Точка плавления, °C 191
 NH_2 концевые Следы
 $COOH$ концевые, мэкв/г 0,012

Продукт высушивают, затем экструдируют с помощью экструдера и подвергают испытанию на гидролиз при 100°C, как описано в примере 1.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	16	103	390	360
2	28	114	315	280
4	28	113	310	275
7	28	114	305	260
14	26	119	200	205

Пример 9. Работают, как описано в примере 3, но используют 150 г полиамида 6-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 1350$, предварительно полученного полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии капроновой кислоты.

Полученный продукт имеет следующие характеристики:

Характеристическая вязкость 1,5
Точка плавления, °C 191
 NH_2 концевые Следы
 $COOH$ концевые, мэкв/г 0,01

Продукт высушивают, затем экструдируют с помощью экструдера и подвергают испытанию на гидролиз при 100°C, как описано в примере 1.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	18	105	380	360
2	27	110	320	280
4	27	110	310	270
7	26	111	300	265
14	25	115	190	200

Пример 10. Работают, как описано в примере 1, используя 38 г полиамида 12-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 2000$, предварительно полученного поликонденсацией лактама 12 в присутствии капроновой кислоты.

Полученный продукт имеет характеристики.

Характеристическая вязкость

1,52

Точка плавления, °C 172,5
NH₂ концевые Следы
COOH концевые, мэкв/г 0,010

После сушки в сушильном шкафу продукт экструдировать с помощью экструдера и подвергают испытанию на гидролиз с заменяемой водой при 100°C, как описано в примере 1. Получают следующие результаты.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	18	100	495	315
4	25	104	505	310
11	25	104	505	305
14	25	106	501	290
21	26	115	370	180

Пример 11. Работают, как в примере 1, используя 7,5 г полиамида 12-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 2100$, предварительно полученного поликонденсацией лактама 12 в присутствии стеариновой кислоты.

Полученный продукт имеет следующие характеристики.

Характеристическая вязкость

1,55

Точка плавления, °C 172
NH₂ концевые Следы
COOH концевые, мэкв/г 0,011

После сушки в сушильном шкафу продукт экструдировать с помощью экструдера и подвергают испытанию на гидролиз с заменяемой водой при 100°C, как указано в примере 1. Получают следующие результаты.

Время пребывания в воде при 100°C, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	19	99	490	320
4	24	103	500	310

Время пребывания в воде при 100 С, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
11	24	106	500	290
15	25	110	495	275
21	25	116	365	170

Пример 12. Работают, как описано в примере 1, но применяя 30 г полиамида 12-монокарбоновой кислоты со средним молекулярным весом $M_n = 2100$, предварительно полученного поликонденсацией лактама 12 в присутствии лауриновой кислоты.

Полученный продукт имеет следующие характеристики.

Характеристическая вязкость 1,50

15 Точка плавления, °С 173
NH₂ концевые Следы
COOH концевые, мэкв/г 0,011

20 После сушки в сушильном шкафу продукт экструдируют с помощью экструдера и подвергают испытанию на гидролиз с заменяемой водой при 100°С, как указано в примере 1. Получают следующие результаты.

Время пребывания в воде при 100°С, дни	Точка текучести		Разрыв	
	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²	Удлинение, %	Напряжение, кг/см ²
0	18	99	490	322
4	24	105	503	315
11	24	105	502	310
14	26	107	500	300
20	26	116	370	175

Редактор Е.Лушникова

Составитель Л.Платонова

Техред Л.Коцюбняк Корректор А.Тяско

Заказ 1000/57

Тираж 469

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4