

УДК 541.64+678.675

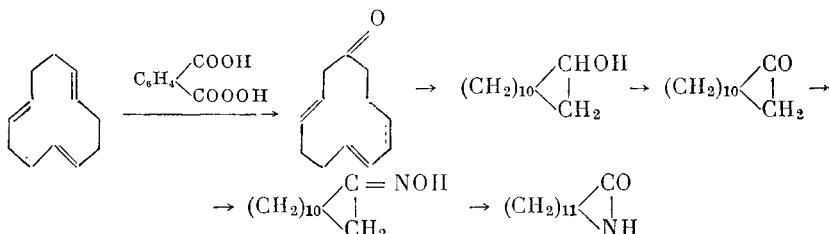
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДОДЕКАЛАКТАМА

Т. И. Шейн, Л. Н. Власова

За последние годы, благодаря использованию циглеровских катализаторов для полимеризации мономеров, значительно расширилась сырьевая база для производства волокнообразующих полимеров. Так, показано [1], что при циклотримеризации бутадиена на комплексных алюминий-органических катализаторах образуется циклододекатриен-1,5,9, который является исходным для синтеза новых мономеров, например, додекалактама и додекандикарбоновой кислоты.

В литературе имеются указания [2], что полиамид, полученный полимеризацией додекалактама (нейлон 12), обнаруживает свойства, превосходящие свойства перлона и рильтсана. Никаких данных об условиях полимеризации и свойствах полимера и волокна на основе додекалактама не приводится.

В настоящее время разработан метод синтеза додекалактама по следующей схеме [2, 3, 6]:



Циклододекатриен при действии моноперфталевой кислоты гладко превращается в моноокись [4]. Моноокись гидрируется над никелем Ренея при 140—150°, давая циклододеканол, который окисляется в циклододеканон. Циклододеканон через оксим превращается в додекалактам при перегруппировке под действием серной кислоты или олеума.

Додекалактам (ДЛ) — белое, кристаллическое вещество с т. пл. 152—153°, легко растворимое в органических растворителях и нерастворимое в воде.

Нами была изучена полимеризация ДЛ с целью получения волокнообразующего полиамида. ДЛ был синтезирован в лаборатории ИНЭОС АН СССР Захаркиным и Корневой и любезно предоставлен нам для исследований. Применяемый ДЛ был очищен перекристаллизацией из бензола с последующей перегонкой в вакууме. Полученный лактам с т. пл. 152,5—153° имел перманганатное число 120 мин. и не изменял цвета при нагревании до 170° в течение 2 час. в атмосфере азота.

Предварительные исследования показали, что гидролитическая полимеризация ДЛ (13-членного цикла) в присутствии 1—2% воды в качестве активатора в запаянных ампулах протекает значительно медленнее,

чем полимеризация 7- и 8-членных лактамов. В присутствии 2 % воды даже при 100-часовом нагревании при 260° выход полимера не превышает 63,5 %. Небольшое ускорение реакции происходит при совместном присутствии воды и аминоэпантовой кислоты в количестве 2 % соответственно. При нагревании в течение 48 час. при 260° выход полимера составляет 50 %. Известно, что ортофосфорная кислота [5] также активирует процесс полимеризации лактамов и является значительно более сильным активатором, чем вода. Поэтому, мы детально исследовали полимеризацию ДЛ в присутствии фосфорной кислоты.

Методика работы

Полимеризацию проводили в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере азота. Было установлено, что в присутствии фосфорной кислоты ДЛ чрезвычайно чувствителен к окислению при высоких температурах. В связи с этим для получения не окисленных полимеров азот, применяемый для производства полиамидного волокна, дополнительные очищали пропусканием через трубку с раскаленной медной стружкой и тщательно удалили воздух из наполненной лактамом ампулы многократным промыванием ее азотом с попаренным эвакуированием. Для равномерного распределения добавок фосфорной кислоты в ДЛ и получения полимера, равномерного по слоям, ампулу после запаивания ставили в шкаф при 170° и после расплавления содержимого тщательно ее перемешивали.

Полимеризацию осуществляли в термостате с колебаниями температуры $\pm 2^\circ$. По истечении исследуемого времени, ампулу быстро вынимали из шкафа; после охаждения ее разбивали и образовавшийся блок полимера превращали в стружку. Стружку высушивали в вакуум-экспираторе над фосфорным ангидридом до постоянного веса и анализировали на содержание мономера экстрагированием кипящим бензолом в течение 6 час.

Для характеристики молекулярного веса полученного полимера определяли удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле.

Результаты и их обсуждение

Была изучена кинетика полимеризации ДЛ при изменении количества фосфорной кислоты от 0,5 до 3,4 мол. % и температуры от 260 до 280° .

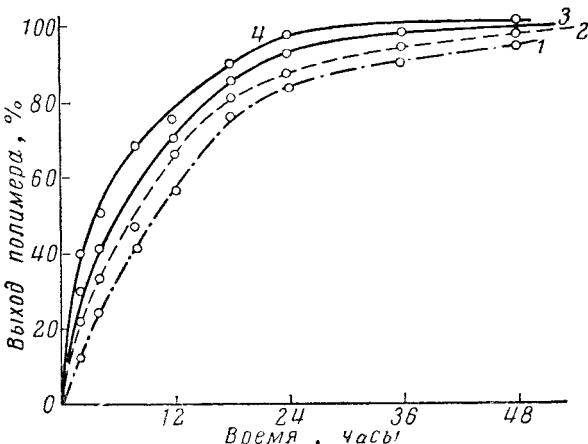


Рис. 1. Кинетика полимеризации додекалактама в зависимости от содержания фосфорной кислоты (мол. %)

1 — 0,5; 2 — 0,87; 3 — 1,74; 4 — 3,48

Полученные данные приведены на рис. 1, 2 и 3. На основании этих данных можно сделать следующие выводы:

1. Процесс полимеризации ДЛ протекает до полного превращения цикла в полимер. При равновесном его превращении в течение 48 час. при 280° в присутствии 1 % фосфорной кислоты полиамидная смола не содержит мономерного продукта.

2. Увеличение количества фосфорной кислоты приводит к возрастанию скорости полимеризации ДЛ.

3. Фосфорная кислота является регулятором молекулярного веса полученного полимера. С увеличением содержания фосфорной кислоты, молекулярный вес полимера падает.

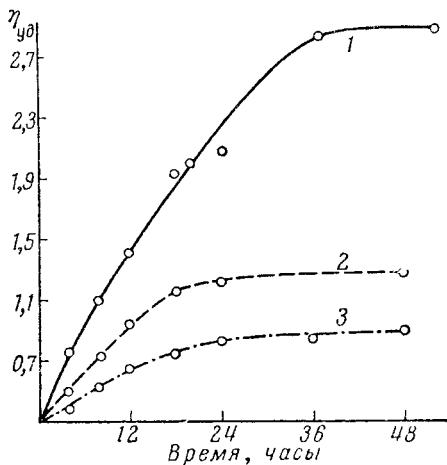


Рис. 2. Изменение удельной вязкости 0,5%-ного раствора полидодекалактама в крезоле в зависимости от количества фосфорной кислоты (мол. %) и времени полимеризации при 260°

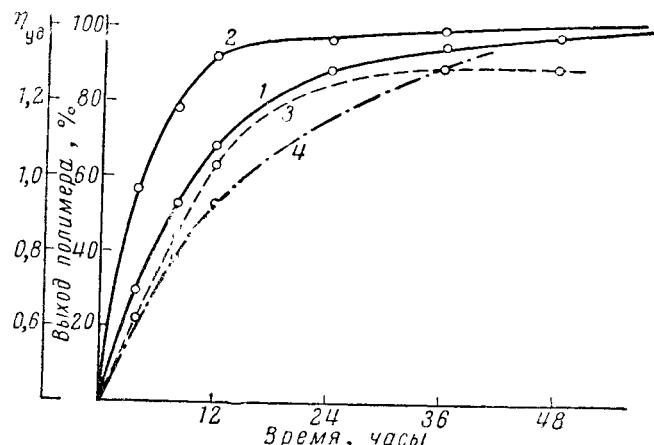
1 — 0,5; 2 — 0,87; 3 — 1,74

4. В отличие от гидролитической полимеризации лактамов, молекулярный вес полимера даже при небольшой степени превращения мономера (<50%) высокий (удельная вязкость в крезоле превышает 0,8).

5. Повышение температуры полимеризации с 260 до 280° приводит к существенному увеличению скорости полимеризации, но на молекулярный вес температура оказывает незначительное влияние.

Рис. 3. Влияние температуры на скорость полимеризации додекалактама и молекулярный вес полимера (содержание H_3PO_4 — 0,87%)

1 — выход полимера при 260°; 2 — то же при 280°; 3 — удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле, полученного при 280°; 4 — то же, получено при 260°



Полимер на основе ДЛ, в отличие от других полиамидов, нерастворим в муравьиной, соляной, серной кислотах, растворяется в крезоле, феноле. Температура плавления полидодекалактама (ПДЛ) 173°.

ПДЛ был получен также путем поликонденсации ω -аминододекановой кислоты, синтезированной Захаркиным и Корневой [6] гидролизом ДЛ. Как показали проведенные опыты, поликонденсация аминододекановой кислоты, аналогично другим аминокислотам, протекает с большой скоростью. Нагревание ее при 260° в токе азота уже в течение 1 час. приводит к полному ее превращению и получению ПДЛ, не содержащего мономера, с удельной вязкостью в крезоле 0,72.

Полное превращение ДЛ и аминододекановой кислоты в полимер представляет значительный теоретический интерес в связи с отсутствием напряженности в 13-членном цикле (по аналогии с циклическими углеводородами). Полимеризация ДЛ подтверждает современные представления [7] о том, что в общем случае способность циклических соединений к полимеризации еще не свидетельствует об их напряженности. Отсутствие мономера в полиамидной смоле при равновесном превращении обусловлено, вероятно, тем, что реакция образования многочленного цикла термодинамически менее выгодна, чем реакция полимеризации, т. е. образование циклов, кроме 5- и 6-членных, связано с меньшим выигрышем свободной энергии, чем реакция полимеризации. Следовательно, основным фактором, обуславливающим полимеризацию ненапряженных циклов, очевидно, является рост энтропии, а не изменение энергии напряжения цикла.

Трудность полимеризации ДЛ связана, вероятно, со значительной устойчивостью его к гидролизу. Известно [5], что кипячение в растворе соляной или бромной кислот в течение многих часов не приводит к его расщеплению и лишь при нагревании с водными щелочами под давлением при 140—150° происходит гидролиз ДЛ с образованием ω -аминододекановой кислоты.

Устойчивость связи $-\text{CO}-\text{NH}-$ к гидролизу связана, по-видимому, с экранирующим влиянием большого количества метиленовых групп. Этим обусловлена также пониженная реакционная способность водорода при получении натрий-ДЛ, при взаимодействии натрия с ДЛ при 200° в атмосфере азота. Полимеризация ДЛ в присутствии 0,5 вес. % натрия, энергичного активатора процесса полимеризации лактамов [8], показала, что для полного превращения ДЛ в полимер требуется не менее 1,5 часа, в то время как равновесное превращение, например, капролактама происходит в этих условиях за 5 мин.

ПДЛ, полученный в присутствии фосфорной кислоты, является устойчивым к длительному нагреванию. Нагревание его в течение 8 час. при 280° не приводит к изменению его физико-химических свойств. Прядение смолы с $\eta_{\text{уд}} = 0,8-1,3$ в модельных условиях протекает нормально. Полученное волокно после вытягивания на холоде с кратностью 1 : 4 имеет прочность 34—38 разрывных км при удлинении 17—22% (№_м 200). Исследования свойств волокна продолжаются.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации додекалактама в присутствии фосфорной кислоты при 260 и 280°. Получены смолы с удельной вязкостью 0,5-%ных растворов полимера в крезоле 0,5—2,9.

2. Показано, что процесс полимеризации додекалактама, так же как и поликонденсация ω -аминододекановой кислоты, протекает до полного превращения в полимер. Смола, полученная при равновесном превращении додекалактама, не содержит мономера.

3. Фосфорная кислота является не только активатором процесса полимеризации, но и регулятором молекулярного веса полученного полимера.

4. В отличие от гидролитической полимеризации лактамов, полимеры, полученные в присутствии фосфорной кислоты, имеют высокий молекулярный вес даже при небольшой степени превращения додекалактама (<50%).

5. Из смолы на основе додекалактама получены образцы волокна с удовлетворительными показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wilke, M. Kröner, Angew. Chem., **71**, 574, 1959.
 2. Chem. Industr., **13**, 61, 1961.
 3. G. Wilke, J. Polymer Sci., **38**, 45, 1959; K. Dachs, E. Schwartz, Angew. Chem., **74**, 540, 1962.
 4. Л. Н. Захаркин, В. В. Корнева, Докл. АН СССР, **132**, 1078, 1960.
 5. F. Gelaj, A. Szafner, Z. Holly, L. Szollár, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 487.
 6. Л. Н. Захаркин, В. В. Корнева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 159.
 7. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленский, Успехи химии, **29**, 470, 1960.
 8. O. Wichterle, L. Sebenda, I. Kralicek, Химия и технология полимеров, 1961, № 7, 39.
-

STUDIES IN THE POLYMERIZATION OF DODECALACTAM

T. T. Shein, L. N. Vlasova

S u m m a r y

The polymerization kinetics of the 13-membered unstrained dodecalactam have been investigated. Dodecalactam was prepared from cyclododecatriene and Polymerization at 260 and 280° in the presence of phosphoric acid. It has been shown that just as in the case of polycondensation of ω -aminodecyclic acid, polymerization of dodecalactam proceeds until complete conversion of the monomer. The resin resulting from the equilibrium conversion contains no monomer. In contrast with lactam polymers prepared by hydrolytic polymerization, those obtained in the presence of phosphoric acid are of high molecular weight even at low degrees (>50%) of conversion. Resins with η_{sp} from 0.5 to 2.9 and fiber specimens №_M200 of strength 38 км at 17—20% elongation have been prepared.