

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМНОГО ВЛИЯНИЯ МОНОМЕРОВ
В ПРОЦЕССЕ ИХ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Уважаемый редактор!

Ранее была показана возможность сополимеризации 2-х лактамов [1] — α -пиперидона-(α) и ε -капролактама (ε) в присутствии щелочных катализаторов и получены волнообразующие сополиамиды в условиях, при которых (α) не полимеризуется. В связи с этим представляет особый интерес изучение активации одного лактама другим. Нами проведены спектроскопические исследования влияния мономеров друг на друга, ИК-

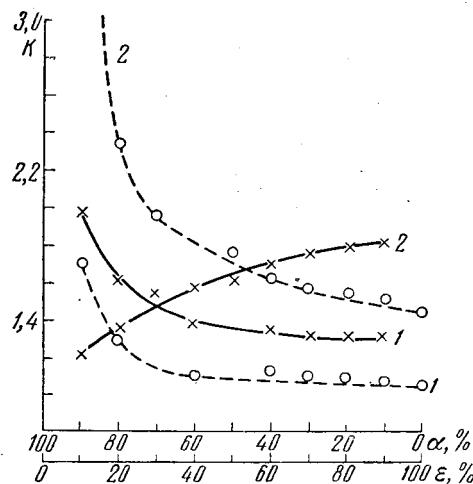


График отклонений от закона Ламберта в зависимости от разбавления капролактама пиперидоном для полос поглощения капролактама

Сплошные линии — смесь лактамов в растворе CCl_4 при 20° , пунктирные — то же в расплаве при 80° . $1 - k = D_{1085}/D_{1231}$; $2 - k = D_{1005}/D_{880}$.

спектры которых существенно различны в области $1300-900\text{ см}^{-1}$. Оба лактама в твердом состоянии связаны водородными связями (ВС), образуя по данным Цубой [2] димеры, которые сохраняются даже в расплаве; в растворе в CCl_4 возникают свободные от ассоциации молекулы каждого мономера. Изучалась температурная зависимость константы диссоциации $2[(CH_2)_4 CONH]_n \rightleftharpoons [(CH_2)_4 CONH]_2$ ($n = 4,5$) по измерению оптических плотностей полос Н — Н-связей, включенных в систему ВС и свободных от нее. Найденные для обоих лактамов теплоты диссоциации (9—10 ккал/моль) имеют несколько меньшее значение по сравнению с теплотами при их взаимном присутствии в эквимолярном соотношении. Разработанная нами методика определения состава сополимера по незаполимеризованному остатку мономеров основывалась на измерении отношения оптических плотностей D_ε/D_α полос поглощения $1231, 1198, 1085, 960\text{ см}^{-1}$ (ε) и $1167, 1060, 940\text{ см}^{-1}$ (α). При измерении D_i при разном составе исходных мономеров оказалось, что закон ЛамBERTA не выполним и характер отклонений зависит от полосы поглощения и от состояния смеси мономеров (раствор в CCl_4 или расплав при 80°). На рисунке приведены зависимости отклонений величины $k = D'_\varepsilon/D'_\alpha$. При разбавлении каждого из лактамов в CCl_4 закон ЛамBERTA сохранялся ($k = \text{const}$). Характер отклонений дает возможность предположить осуществление ВС (ε)—(α), кроме (ε) —

(ε) и (α) — (α), которые, по-видимому, изменяют конфигурацию и напряженность кольца лактамов, что и приводит к изменению интенсивности полос. Представляется возможным связать межмолекулярное взаимодействие с реакционной способностью мономеров.

Наши данные совпадают с опубликованной работой Иоси [3] о роли такого взаимодействия на реакционную способность.

Поступило в редакцию 15 V 1963 *H. B. Михайлова, M. B. Шаблыгин, A. B. Волохина*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, О. П. Рокачевская. Высокомолек. соед., 5, 206, 1963.
2. M. Tsu bō i, Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 215, 255, 1949.
3. O. O. Joshi, J. Polymer Sci., № 169, 56, 1962.

THE MUTUAL EFFECT OF MONOMERS DURING THEIR COPOLYMERIZATION

N. V. Mikhailov, M. V. Shablygin, A. V. Volokhina

S u m m a r y

An IR investigation has been made of 6- and 7-membered lactams and their effect upon each other, probably by intermolecular hydrogen bonding, has been demonstrated. It is believed that this mutual effect is responsible for the augmented reactivity of the weakly strained 6-membered lactam.