

УДК 66.095.26+678.675

ЩЕЛОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
С α -ПИПЕРИДОНОМ*

Ю. Л. Панкратов, Г. И. Кудрявцев

В последние годы появилось большое число работ, посвященных щелочной полимеризации лактамов; описаны механизм [1—5] и кинетика [1—6] процесса; имеются работы обзорного характера [4]. Интерес к щелочной полимеризации лактамов вызван рядом интересных особенностей этого процесса (большая скорость, высокий молекулярный вес образующегося продукта); кроме того, применение щелочной полимеризации позволяет значительно расширить круг мономеров, способных к полимеризации [7—10].

Целью настоящей работы является изучение щелочной сополимеризации ϵ -капролактама и α -пиперидона в растворе. В ходе работы предполагалось изучить кинетику сополимеризации этих лактамов в зависимости от температуры, концентрации и соотношения исходных компонентов и состав полученных сополимеров с тем, чтобы на основании экспериментальных данных приблизиться к пониманию механизма реакции.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для сополимеризации использовали ϵ -капролактam с перманганатным числом 1000 и α -пиперидон с перманганатным числом от 30 до 300.

Перед непосредственным использованием исходные мономеры длительное время сушили в вакууме над фосфорным ангидридом. Щелочную сополимеризацию проводили в абсолютном бензоле в присутствии 2,5 мол. % катализатора (K-капролактam) и 1 мол. % сокатализатора (N-ацетилкапролактam). Все операции, связанные с подготовкой исходных продуктов к полимеризации (взвешивание, загрузка компонентов в реакционный сосуд), проводили в герметически закрытой, так называемой сухой камере, т. е. в условиях, исключающих попадание влаги.

Была исследована кинетика сополимеризации системы ϵ -капролактam — α -пиперидон при различных соотношениях исходных компонентов. Взяты соотношения с начальным содержанием ϵ -капролактама (в молярных долях) 0,27, 0,46, 0,67, 0,83 и 0,88. Для последнего соотношения было исследовано влияние температуры и концентрации на степень превращения. Полученные данные представлены на рис. 1, 2 и 3.

Из представленных графиков видно, что скорость реакции и выход продукта растут с увеличением концентрации мономеров, повышением температуры и доли ϵ -капролактама в исходной смеси. α -Пиперидон в этих условиях запolyмеризовать не удалось. Но даже в случае полимеризации одного ϵ -капролактама (несмотря на высокую скорость реакции в начальной стадии) максимальная степень превращения не превышает 40%.

* I Сообщение из серии «Каталитическая сополимеризация циклических лактамов».

Характер приведенных кривых указывает, по-видимому, на достижение равновесия полимер \rightleftharpoons мономер. Тот факт, что это равновесие резко сдвинуто вправо, можно объяснить фактором разбавления. Однако этот вопрос требует специального изучения.

На рис. 4 показано изменение молекулярного веса в процессе сополимеризации. Молекулярный вес определяли титрованием аминогрупп в фенольно-метанольном растворе полимера.

Сравнение данных рис. 3 и 4 показывает, что процесс полимеризации осуществляется, по-видимому, путем постепенного присоединения мономера к растущей цепи, а не за счет соединения уже образовавшихся олигомеров или низкомолекулярных фракций. Полученные экспериментальные данные дают возможность рассчитать порядок реакции и энергию активации. Прямолinéйная зависимость $\ln 1/(a-x) = f(\tau)$ позволяет сделать вывод о том, что начальная стадия реакции может быть описана уравнением первого порядка (рис. 5).

Величины констант скоростей реакции и энергия активации, рассчитанная на уравнения Аррениуса, таковы:

Константа скорости реакции (мин ⁻¹):	
при 60°	5,96 · 10 ⁻³
» 70°	7,54 · 10 ⁻³
» 78°	10,41 · 10 ⁻³
Энергия активации, ккал/моль	7,34

Представлялось интересным выяснить состав образующегося сополимера и его структуру. Следует отметить, что близость химической природы лактамов затрудняет возможность их количественного определения в смеси, а следовательно, и определения состава сополимера химическим мето-

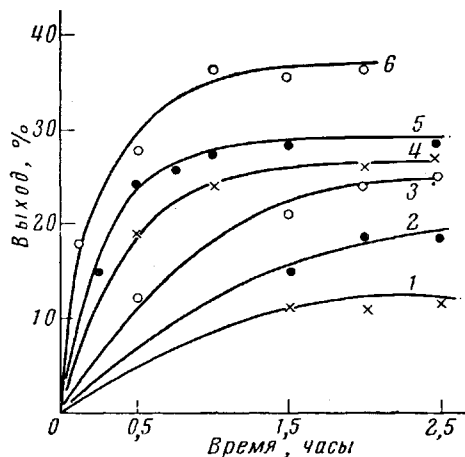


Рис. 1. Изменение степени превращения сополимера при различных исходных соотношениях компонентов.

Содержание ϵ -капролактама в исходной смеси (в мольных долях): 1 — 0,27; 2 — 0,46; 3 — 0,67; 4 — 0,83; 5 — 0,88; 6 — 1,0

Внутримолекулярное распределение в сополимерах на основе ϵ -капролактама и α -пиперидона
(A_0 — мольная доля ϵ -капролактама в исходной смеси)

Структура	Молярная доля структуры при			
	$A_0 = 0,27$	$A_0 = 0,46$	$A_0 = 0,67$	$A_0 = 0,88$
A_1	0,1614	0,2250	0,1995	0,0236
A_2	0,1262	0,1648	0,1980	0,0393
A_3	0,0739	0,0905	0,1474	0,0488
A_4	0,0885	0,0442	0,0975	0,0547
$A_n > 4^*$	0,0346	0,0340	0,1407	0,3195
B_1	0,1243	0,2993	0,3743	0,1396
B_2	0,1320	0,0938	0,0416	0,0046
B_3	0,1050	0,00929	0,00145	0,000116
B_4	0,0744	0,00461	0,00026	—
$B_n > 4$	0,1228	0,0011	0,00002	—

* Число повторяющихся мономерных единиц.

дом. Единственным методом, пригодным для этой цели, оказался спектроскопический метод. Применение этого метода основано на том, что α -пиперидон и ϵ -капролактам имеют различные полосы поглощения (935 и 1200 см^{-1} соответственно) в ИК-спектрах.

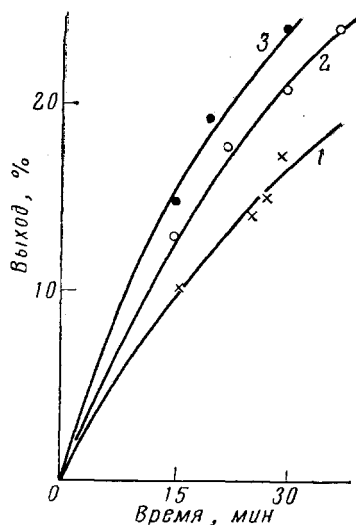


Рис. 2

Рис. 2. Изменение выхода сополимера при различных температурах при $A_0 = 0,88$:

1 — 60°, 2 — 70°, 3 — 78°

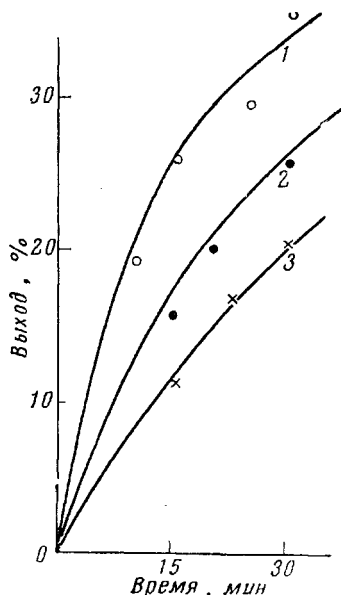


Рис. 3

Рис. 3. Изменение выхода сополимера при различных концентрациях мономеров при $A_0 = 0,88$:

1 — 75%, 2 — 50%, 3 — 35%

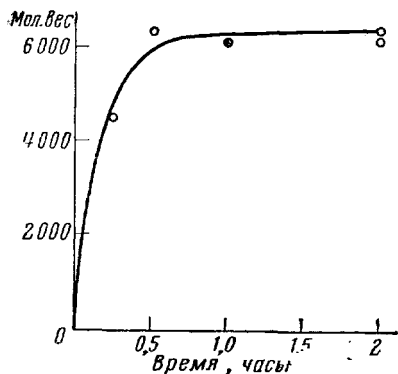


Рис. 4.

Рис. 4. Изменение молекулярного веса в зависимости от времени при $A_0 = 0,88$.

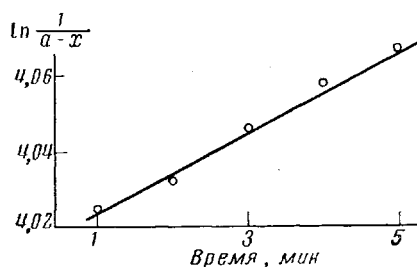


Рис. 5.

Рис. 5. Зависимость $\ln 1 / (a - x) = f(\tau)$

Анализ производили на спектрофотометре марки «Хильгер» Н-800*. Ошибка опыта при анализе незаполимеризовавшейся смеси лактамов равна $\pm 0,5\%$, что в пересчете на сополимер составляет приблизительно $\pm 2\%$. На основе полученных данных построена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (рис. 6). Как видно из рис. 6, при начальном

* За проведение этой работы приносим благодарность М. В. Шаблыгину.

содержании ϵ -капролактама в исходной смеси, равном 67 мол.%, данная смесь является азеотропной.

Из полученных данных графическим методом [11] и методом Финемана — Росса [12] были определены константы сополимеризации системы ϵ -капролактама — α -пиперидон. Они оказались равными $\alpha = 0,64$ (для ϵ -капролактама) и $\beta = 0,16$ (для α -пиперидона).

Исходя из величин α и β , был сделан расчет функции распределения мономерных единиц внутри макромолекулы [13]. Результаты расчета приведены в таблице.

Нетрудно заметить, что при исходном содержании ϵ -капролактама от 0,46 до 0,67 молярной доли, наиболее распространенной структурной единицей в макромолекуле сополимера является структура типа —А—В—. Так, при $A_0 = 0,46$ молярная доля этих структур составляет 0,5, а при $A_0 = 0,67$ — около 0,6. Таким образом, при равных соотношениях компонентов макромолекула в значительной мере построена из правильно чередующихся звеньев —А—В—. Значительно реже встречаются структуры типа —А—А—, —А—А—А— и особенно —В—В— и —В—В—В—. Количество же крупных «блоков» как А, так и В практически ничтожно.

Картина меняется, однако, при рассмотрении систем, характеризующихся преобладающим количеством одного из компонентов. Так, при

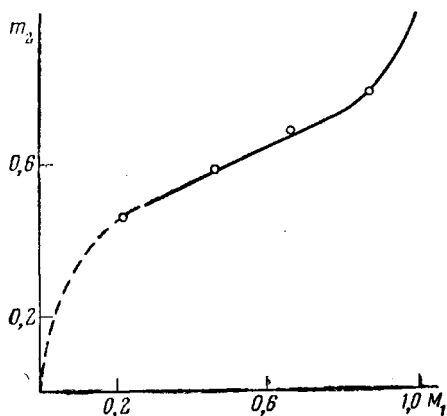


Рис. 6. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси.

M_1 — молярная доля капролактама в исходной смеси, m_2 — то же в сополимере

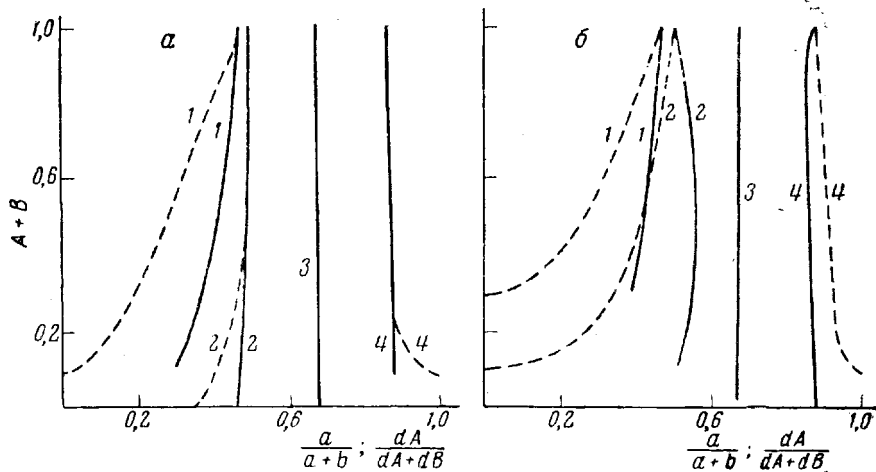


Рис. 7. Изменение состава с глубиной превращения по упрощенному (а) и точному (б) уравнениям.

Сплошные кривые — интегральный состав, пунктирные — дифференциальный состав: 1 — $A_0 = 0,27$; 2 — $A_0 = 0,46$; 3 — $A_0 = 0,67$; 4 — $A_0 = 0,88$

$A_0 \geq 0,88$ макромолекулу сополимера можно рассматривать как состоящую почти целиком из компонента A_n , «разбавленную» мономерными единицами В.

Описанная выше зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси относится к начальной стадии полимеризации. С глуби-

ной превращения состав может меняться. Изменение состава сополимера может быть рассчитано на основе приближенного уравнения состава $A = A_0(B/B_0)^k$, где $k = (\alpha A_0 + B_0) / (\beta B_0 + A_0)$ [11], или же точного уравнения, полученного интегрированием основного уравнения состава и преобразованного затем в форму, удобную для расчета [13]. Кривые изменения составов (дифференциального и интегрального) для различных исходных соотношений компонентов, рассчитанные по упрощенному и точному уравнениям, представлены соответственно на рис. 7, а и б.

На этих диаграммах по оси абсцисс отложены дифференциальный и интегральный составы, выраженные в молярных долях компонента А (ϵ -капролактама); по оси ординат — сумма наличных концентраций компонентов (А + В), также в молярных долях. Из рис. 7, а и б видно, что для ряда составов имеет место значительное расхождение результатов, полученных по точному и упрощенному уравнениям. Приведенные диаграммы показывают весьма незначительное изменение интегрального состава для систем с начальным содержанием ϵ -капролактама (в молярных долях) $A_0 \geq 0,46$. Гораздо большее изменение интегрального и особенно дифференциального составов наблюдается для систем с исходным содержанием ϵ -капролактама $A_0 < 0,46$. При этом сополимер в процессе реакции обогащается α -пиперидоном.

Диаграмма изменения составов, рассчитанная по точному уравнению, позволяет обнаружить пределы сополимеризации. Из рис. 7 видно, что для систем с $A_0 = 0,27$ сополимеризация прекращается при 70%-ном превращении, а при $A_0 = 0,46$ — при 80%-ном превращении. Так как выход продукта реакции практически никогда не превышает 40% (рис. 1), то к моменту возможного исчерпания активного компонента (ϵ -капролактама) реакция полностью прекращается, полученный продукт всегда состоит из молекул сополимера и не содержит молекул гомополимера. Из полученных данных можно сделать также вывод об активировании α -пиперидона ϵ -капролактамом. Это проявляется в том, что в присутствии ϵ -капролактама α -пиперидон вступает в реакцию сополимеризации при всех соотношениях исходных компонентов, в то время как один α -пиперидон при тех же условиях вовсе не полимеризуется. При этом как у ϵ -капролактама, так и у α -пиперидона наблюдается явная тенденция соединения не со своим, а с чужим мономером, о чем свидетельствуют близкие значения α и β , произведение которых меньше единицы. Это же подтверждают и данные внутримолекулярного распределения.

Выводы

1. Исследована щелочная сополимеризация ϵ -капролактама и α -пиперидона при различных температурах, концентрациях и соотношениях исходных компонентов.
2. Показано, что реакция сополимеризации может быть описана уравнением первого порядка и имеет энергию активации 7,34 ккал/моль.
3. Определены константы сополимеризации системы ϵ -капролактама — α -пиперидон, равные соответственно 0,64 и 0,16.
4. Рассчитаны функции внутримолекулярного распределения сополимеров ϵ -капролактама и α -пиперидона при различных исходных соотношениях компонентов. Показано, что в области равных начальных соотношений компонентов сополимер построен в основном из правильно чередующихся мономерных звеньев.
5. Рассчитано изменение дифференциального и интегрального составов с глубиной превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Yoda, A. Miyake, J. Polymer Sci., **43**, 117, 1960.
2. Г. Шампетье, Х. Секигюи, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 195.
3. O. Wichterle, Faserforsch. and Textiltech., **6**, 237, 1955.
4. О. Вихтерле, И. Краличек, И. Шебенда, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.
5. G. Champetier, H. Sekiguchi, Compt. Rend., **249**, 108, 1959.
6. I. Kralicek, I. Sebenda, J. Polymer Sci., **30**, 493, 1958.
7. O. Wichterle, I. Kralicek, I. Sebenda, пат. ЧССР, 97333, 1960; РЖХим. 1962, 19П349.
8. K. Dachs, F. Schwarz, Angew. Chem., **74**, 540, 1962.
9. Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., **5**, 206, 1963.
10. F. Kobayashi, K. Matzuya, J. Polymer Sci., **A1**, 111, 1963.
11. В. С. Дюрнбаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, сб. 5, Гизлегпром, 1959, стр. 75.
12. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953, стр. 18.
13. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Изв. физ. химии, **21**, 1269, 1947.

ALKALI COPOLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM WITH α -PIPERIDONES

Yu. L. Pankratov, G. I. Kudryavtsev

Summary

The alkali copolymerization of ϵ -caprolactam and α -piperidone in solution has been investigated. The reaction is of the first order and has an activation energy of 7.34 kcal/mole. The rate and the yield depend on the temperature, concentration and proportion of ϵ -caprolactam in the initial mixture, the lactam manifesting an activating effect. The monomer reactivity ratios are 0.64 for ϵ -caprolactam and 0.16 for α -piperidone. An azeotrope is observed to form with ϵ -caprolactam content in the initial mixture of 67%. The intramolecular distribution of monomeric units in the copolymer macromolecules and the change in composition (differential and integral) with extent of reaction have been calculated. In the region of equivalent molar ratios of the initial components the copolymer is built mainly of regularly alternating units.