

УДК 66.095.26 + 678.675

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМА ГЕКСАГИДРО-
n-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ε-КАПРОЛАКТАМОМ
И ζ-ЭНАНТОЛАКТАМОМ***

O. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

В последние годы в научной литературе опубликовано значительное число работ, относящихся к сополимеризации различных циклических соединений [1—17].

Наиболее интересным фактом, вытекающим из проведенных работ, является увеличение склонности к полимеризации циклических соединений при добавлении к ним другого, более легко полимеризующегося цикла. Так, наблюдалось увеличение склонности к полимеризации тетрагидрофурана, тетрагидропирана и диоксана-1,4 при добавлении 3,3-бисхлорметилоксациклогексана [10] и α-пиперидона в присутствии ε-капролактама [16]. При этом тетрагидропиран, 1,4-диоксан и α-пиперидон в присутствии другого циклического соединения полимеризуются в условиях, когда одни они не способны полимеризоваться.

Можно думать, что сополимеризация циклов является общим методом повышения склонности к полимеризации плохо полимеризующихся циклических соединений, которыми являются, в частности, мало напряженные 5- и 6-членные циклы. По-видимому, вследствие их повышенной устойчивости эти циклы являются наиболее распространенными и доступными. В этом случае сополимеризация циклических соединений позволила бы расширить круг полимеризующихся мономеров и, возможно, сырьевую базу промышленного получения полимерных материалов. Особенно интересным является использование бициклических соединений, полимеризация которых приводит к получению линейных полимеров, содержащих гидроароматические кольца, обусловливающие высокую термостойкость таких полимеров. Известно, например, что полиамиды из α, ω-аминокарбоновых кислот с циклоалкановыми кольцами в цепи макромолекул имеют очень высокую термостойкость, выдерживая нагревание до 400—500° [18].

Задачей настоящей работы является получение высокомолекулярного гидроароматического полиамида на основе лактама гексагидро-*n*-амино-бензойной кислоты (этот лактам далее обозначается лактам I) сополимеризацией этого лактама с другими легко полимеризующимися лактамами, в частности с ε-капролактамом (КЛ) и ζ-энантолактамом (ЭЛ). Использование лактама I для получения полиамидов представляет большой практический интерес ввиду имеющейся возможности осуществления синтеза этого лактама в большом количестве на основе доступной *n*-амино-бензойной кислоты, ее гидрированием и последующей циклиза-

* 2-е сообщение из серии «Исследование процесса сополимеризации циклов»; 1-е сообщение см. [16].

цией. Известно, что поликонденсацией гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты полиамид получить не удается вследствие того, что при нагревании она превращается в соответствующий лактам I, а при полимеризации лактама I получают низкомолекулярный неплавкий полиамид с низким выходом (~20%) [19]. При этом используют наиболее эффективные катализаторы полимеризации лактамов — гидрид натрия и ацильное производное лактама. С целью увеличения выхода полимера и его молекулярного веса мы использовали совместную полимеризацию указанного циклического лактама с КЛ и ЭЛ.

Экспериментальная часть

Лактам I получали гидрированием *n*-аминобензойной кислоты и последующей дегидратацией гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты согласно [20]. Единственным отклонением от указанных в литературе условий является замена платинового катализатора родиевым [21]. Лактам очищали перекристаллизацией из смеси бензола и петролейного эфира и последующей сублимацией в атмосфере азота. В результате очистки получали продукт с т. пл. 192° (по литературным данным т. пл. 191—192° [20]).

Технический КЛ высокой степени чистоты перегоняли в вакууме; ЭЛ получали деполимеризацией полиэнантоамида в присутствии едкой щелочи, взятой в количестве 5 вес. %, и очищали многократными перегонками в вакууме и через производное — хлоргидрат ЭЛ с перекристаллизацией последнего из смеси спирта и эфира [22]. Сразу после перегонок лактамы переносили в вакуум-эксикатор, где хранили их над фосфорным ангидридом.

Сополимеризацию лактамов проводили в присутствии наиболее активных катализаторов полимеризации лактамов — щелочных катализаторов в сочетании с сокатализаторами. В качестве щелочного катализатора использовали калиевую соль КЛ, которую получали, согласно [23], в количестве 2 мол. %, а в качестве сокатализатора — N-ацетил-ε-капролактам в количестве 1 мол. %. Молярные соотношения лактама I и КЛ или ЭЛ составили 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30. Кроме того, проводили гомополимеризацию каждого лактама в сравниваемых условиях. Все опыты по полимеризации проводили в токе сухого очищенного азота в стеклянных ампулах с отводом, помещаемых в алюминиевый блок-термостат, где поддерживалась заданная температура с точностью ±1°. По окончании растворения калиевой соли лактама в полимеризуемую смесь вводили пипеткой N-ацетил-ε-капролактам и тщательно перемешивали при барботаже азота. При температурах полимеризации 150—200° через 2—3 мин. после добавления сокатализатора расплавленная смесь затвердевает в прозрачный блок и полимеризация продолжается далее в твердой фазе. Выход полимера определяли экстракцией измельченных продуктов полимеризации кипящими бензолом, который хорошо растворяет все исследованные лактамы, или водой, которая наряду с лактамами извлекает из полимера низкомолекулярные продукты полимеризации — олигомеры. Экстракцию проводили в течение 6 час. при модуле 1 : 50.

Кинетические кривые зависимости выходов полимера и его молекулярного веса, выраженного в виде значений удельной вязкости 0,5%-ного раствора в трикрезоле η_d (далее обозначается η_d), для различных исходных соотношений лактама I и КЛ и температур полимеризации 150 и 170° приведены на рис. 1, а и б. Выходы полимера при этом соответствуют полученным в результате экстракции бензолом и, таким образом, общему количеству разомкнувшегося циклического соединения.

Из рис. 1, а и б видно, что в случае достижения равновесного состояния выход полимера равен количественному. Лишь для соотношения лактам I : КЛ, равного 70 : 30, в указанных условиях равновесие не достигается

вследствие недостаточной продолжительности полимеризации. Следует отметить также, что гомополимеризация лактама I при температуре его плавления не имеет места и была осуществлена лишь при 260° [19]. Продукты полимеризации, содержащие менее 70% лактама I, растворимы в крезоле, в то время как гомополимер на основе лактама I в крезоле нерастворим. Таким образом, можно заключить, что в результате сополимеризации получены сополимеры, а не смесь индивидуальных полиамидов. Гомополиамид лактама I и сополимеры, содержащие более 70% лактама I, растворимы в концентрированной серной кислоте, поэтому вязкость растворов таких полимеров измеряли в серной кислоте.

При сравнении рис. 1, а и б видно, что выход полимерного продукта до достижения равновесного состояния увеличивается с повышением температуры полимеризации. При этом скорость полимеризации тем меньше, чем больше количество лактама I в исходной смеси. Таким образом, можно заключить, что при добавлении КЛ имеет место значительное ускорение процесса полимеризации лактама I. Более того, в присутствии КЛ этот цикл превращается в полимер в условиях, в которых он один не полимеризуется. Как и при сополимеризации α -пиперидона с КЛ [16], в этом случае наблюдается сильное активирующее действие сополимеризуемого цикла КЛ.

Молекулярный вес смешанного полиамида, точнее его η_{ud} , до достижения равновесного состояния увеличивается с увеличением содержания

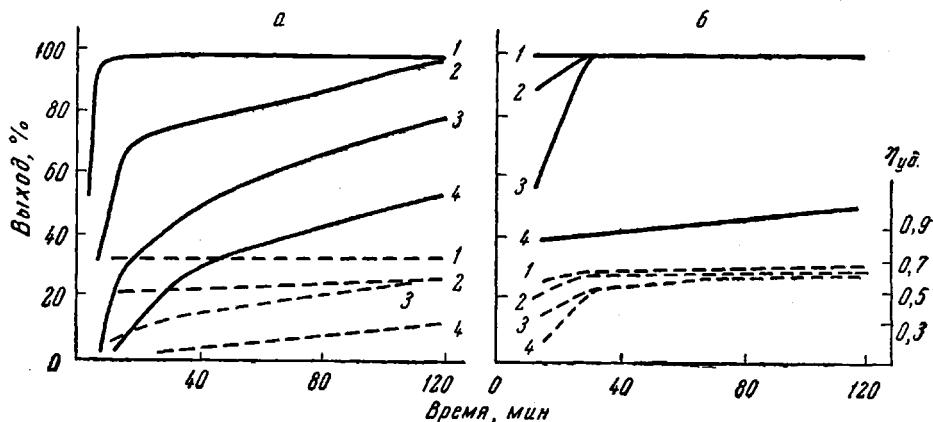


Рис. 1. Зависимость выходов и η_{ud} смешанных полиамидов от продолжительности процесса полимеризации и состава исходной смеси лактамов: а — при 150° , б — при 170° .

Сплошные кривые — выход, пунктирные — η_{ud} . 1 — 100% КЛ, 2 — 30% лактама I и 70% КЛ, 3 — 50% лактама I и 50% КЛ, 4 — 70% лактама I и 30% КЛ

КЛ в исходной смеси, а в равновесии η_{ud} практически одинакова для всех соотношений лактамов (рис. 1, б). При этом в указанных условиях сополимеризации получены высокие значения η_{ud} , благодаря чему все смешанные полиамиды являются волокнообразующими. Таким образом, в присутствии КЛ не только осуществляется полимеризация лактама I, но и резко увеличивается молекулярный вес полиамида на его основе.

Для молярного соотношения лактам I : КЛ, равного 30 : 70, была исследована зависимость выходов и η_{ud} от количества катализаторов — калиевой соли КЛ и N-ацетилкапролактама. Полученные данные приведены в таблице.

Из полученных данных можно заключить, что как выход полимера, так и его молекулярный вес при изменении количества щелочного катализатора от 1,0 до 2,5 мол. % не изменяются. Выход смешанного полиамида падает, а молекулярный вес растет при снижении качества

Сополимеризация лактама I и ε-капролактама

Количество катализатора, мол. %	Выход смешанного полiamида, вес. %		Количество водорастворимых олигомеров, вес. %	η _{уд}
	экстракция бензолом	экстракция водой		
К-соль КЛ				
1,0	100	89	11	0,66
1,5	100	90	10	0,65
2,0	100	90	10	0,65
2,5	100	90	10	0,65
N-Ацетил-капролактам				
0,5	96	82	18	0,77
1,0	100	89	11	0,65
1,5	100	90	10	0,59
2,5	100	83	17	0,34

N-ацетилкапролактама до 0,5 %. Количество водорастворимых олигомеров, состав и строение которых не исследовались, не изменяется с увеличением количества калиевой соли КЛ до 2,5 мол. % и является минимальным при содержании сокатализатора 1—1,5 %.

Зависимость температур плавления смешанных полiamидов на основе лактама I и КЛ от их состава приведена на рис. 2 (кривая 1). Темпе-

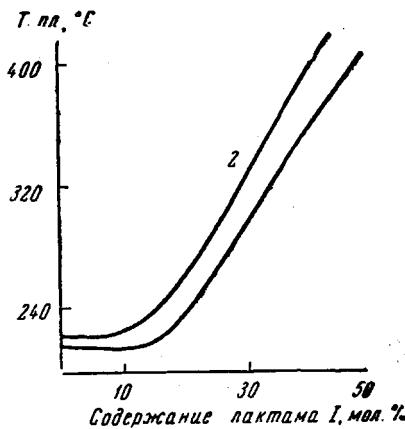


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температур плавления смешанных полiamидов от их состава:

1 — смешанные полiamиды на основе лактама I и КЛ, 2 — то же на основе лактама I и ЭЛ

Рис. 3. Зависимость выходов и η_{уд} смешанных полiamидов от состава смеси лактамов, полимеризуемой при 170°.

Сплошные кривые — выход, пунктирная — η_{уд}. Продолжительность полимеризации: 1 — 5 час., 2 — 2 часа

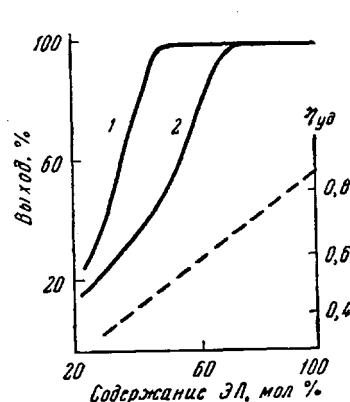


Рис. 3

ратуры плавления определяли при помощи поляризационного микроскопа с нагревательным столиком, помещая полимер между двумя покровными стеклами в атмосфере азота. Следует отметить, что высокие значения температур плавления не удается определить с достаточной точностью вследствие частичного разложения полимера. Поэтому точность определений для температур выше 350° составила ±10°. Для определения температур плавления были использованы смешанные полiamиды, полученные при сополимеризации с количественными выходами сополимера, когда состав сополимера отвечает составу исходной смеси мономеров.

Из рассмотрения рис. 2 видно, что температура плавления смешанных полиамидов мало изменяется при увеличении содержания звеньев бициклического лактама до $\sim 10\%$, а при дальнейшем их увеличении она резко возрастает и уже при эквимолярном соотношении звеньев обоих лактамов смешанный полиамид плавится выше 400° . Таким образом, в данном случае не наблюдается депрессии температур плавления, свойственной большинству сополиамидных систем, а имеет место зависимость, характерная для так называемого изоморфного замещения [24, 25]. Изоморфное замещение наблюдается для сополимеров, элементарные звенья которых имеют одинаковую конфигурацию, в частности для смешанных полиамидов на основе адипиновой и терефталевой кислот и гексаметилендиамина [24] и для смешанных полиамидов на основе КЛ и 4-аминометилциклогексилуксусной кислоты [25]. Звенья одинаковой конфигурации, по-видимому, взаимозаменяемы в кристаллической решетке сополимера и не нарушают ее, что и находит свое отражение в аддитивности температур плавления. Это предположение может быть справедливым для смешанных полиамидов на основе адипиновой и терефталевой кислот или на основе КЛ и 4-аминометилциклогексилуксусной кислоты, остатки которых в сополимере равны по своей длине. В случае же смешанного полиамида на основе лактама I и КЛ чередуются 6- и 7-членные звенья, а зависимость температур плавления от состава смешанного полиамида отличает изоморфному замещению. Интересно проверить, сохраняется ли подобная зависимость в случае большей разницы в длине звеньев лактамов, а именно в случае смешанных полиамидов на основе лактама I и 8-членного ЭЛ.

Сополимеризацию лактама I и ЭЛ проводили в тех же условиях, что и сополимеризацию лактама I с КЛ. На рис. 3 приведены зависимости выходов сополимеров от состава исходной смеси лактамов при полимеризации при 170° в течение 2 и 5 час., а также зависимость $\eta_{\text{ул}}$ от состава для сополимеров, полученных при 170° в течение 2 час. Как и в случае сополимеризации лактама I с КЛ, при сополимеризации с ЭЛ выходы сополимера и $\eta_{\text{ул}}$ до достижения равновесного состояния увеличиваются при увеличении содержания ЭЛ в исходной смеси лактамов. Таким образом, скорость сополимеризации тем больше, чем больше содержание легко полимеризуемого ЭЛ в смеси. При сравнении рис. 3 и 1, б видно, что в случае ЭЛ скорость сополимеризации меньше, чем в случае КЛ.

Зависимость температур плавления смешанных полиамидов на основе лактама I и ЭЛ приведена на рис. 2 (кривая 2). Эта зависимость аналогична найденной для КЛ (кривая 1 на том же рисунке). Таким образом, изоморфное замещение в этом случае распространяется на смешанные полиамиды с 6- и 8-членными звеньями. При такой разнице в длине звеньев вряд ли можно считать их взаимозаменяемыми. Возможно, вследствие чрезвычайно высоких температур плавления гомополимера лактама I депрессия температур плавления изученных сополиамидных систем не так резко выражена.

Выводы

1. Исследован процесс сополимеризации лактама гексагидро-*n*-амино-бензойной кислоты с ε -капролактамом и ζ -энантолактамом и характер получаемых при этом продуктов.
2. Показано, что в присутствии ε -капролактама или ζ -энантолактама склонность к полимеризации указанного бициклического лактама резко возрастает, вследствие чего с добавкой этих лактамов он способен полимеризоваться в условиях, когда один не полимеризуется.
3. Найдено, что зависимость температур плавления смешанных полиамидов от их состава соответствует случаю изоморфного замещения элементарных звеньев как для смешанных полиамидов, содержащих звенья

ϵ -капролактама, так и для смешанных полиамидов на основе ζ -энантолактама. Таким образом, указанная зависимость отмечена для звеньев разной длины.

4. Почти с количественным выходом получены высокомолекулярные волокнообразующие смешанные полиамиды на основе лактама гексагидро- p -аминобензойной кислоты и ϵ -капролактама или ζ -энантолактама. Таким образом, показана возможность использования указанного бициклического лактама для получения полиамидных смол.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Williams, L. B. Scott, пат. США 2744871, 1956; Chem. Abstrs., 50, 13430, 1956; D. G. Stewart, E. T. Borrows, англ. пат. 793065, 1958; Chem. Abstrs., 52, 19255, 1958.
2. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., 43, 297, 1960.
3. В. О. Рейхсфельд, А. Г. Иванова, Высокомолек. соед., 4, 30, 1962.
4. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
5. S. Jishida, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 731, 1960.
6. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960; Химия и технол. полимеров, 1961, № 11, 87.
7. L. A. Dickinson, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
8. T. Saegusa, H. Amai, S. Hirai, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., A47, 699, 1962.
9. W. Kern et al., Angew. Chem., 73, 177, 1961.
10. J. Furukawa, Polymer, 3, 487, 1962.
11. R. F. Fischer, J. Polymer Sci., 44, 155, 1960.
12. E. K. Drechsel, пат. США 2824857, 1958; РЖХим 16 II 148, 1961.
13. J. Shalitin, E. Katchalgki, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1630, 1960.
14. A. Miyake, япон. пат. AS 18589, 1960; Chem. Zbl., 29, 12632, 1963.
15. F. Kobayashi, K. Matsuura, J. Polymer Sci., A1, 111, 1963.
16. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Михайлов, О. П. Рокачевская, Высокомолек. соед., 5, 206, 1963.
17. N. Ioda, A. Miyake, япон. пат. 1497, 1962; РЖХим, 1963, № 13, 13T451.
18. A. Hall, Fibres Engng. Chem., 18, 402, 1957.
19. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6415, 1958.
20. G. Wendt, Chem. Ber., 75, 425, 1942.
21. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, Докл. АН СССР, 123, 83, 1958.
22. Т. И. Шейн, В. Н. Топчибашева, Химич. волокна, 1959, № 5, 21.
23. P. Cefelin, J. Sebenda, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 26, 3028, 1961.
24. O. Edggar, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952; A. Ju, R. Evans, J. Polymer Sci., 42, 249, 1960.
25. M. Lewine, S. C. Temin, J. Polymer Sci., 49, 241, 1961.

COPOLYMERIZATION LACTAM OF HEXAHYDRO-*p*-AMINOBENZOLACTAM WITH ϵ -CAPROLACTAM AND ζ -ENANTHOLACTAM

O. P. Rokachevskaya, A. V. Volokhina, G. I. Kudryavtsev

Summary

The copolymerization of lactam hexahydro-*p*-aminobenzolactam with ϵ -caprolactam and ζ -enantholactam has been investigated. High melting fiber forming copolyamides have been prepared in high yields. Their melting point composition relation corresponds to isomeric substitution of the repeating units.