

УДК 66.095.26+678.675

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ϵ -КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИДОВ
 КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

B. A. Янчевский, A. P. Греков, K. A. Корнев

В литературе имеется несколько работ, посвященных полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) в присутствии органических оснований, которые в ряде случаев обладают некоторыми преимуществами перед другими видами инициаторов [1—6]. Нами было установлено, что в качестве инициаторов процесса полимеризации КЛ подобного типа могут быть использованы гидразиды карбоновых кислот, которые одновременно являются и стабилизаторами молекулярного веса поликапропамида (ПКА); при этом исключается использование таких активаторов процесса полимеризации, как вода или другие соединения.

В связи с этим в данной работе был исследован процесс полимеризации КЛ в присутствии различных гидразидов карбоновых кислот при 230—270° с целью выяснения некоторых закономерностей, имеющих место в данном случае.

Экспериментальная часть

Приготовление и очистка исходных веществ. ϵ -Капролактам очищали вакуумной перегонкой в присутствии натриевой щелочи и формалина.

Гидразиды карбоновых кислот получали из соответствующих эфиров и гидразиногидрата и очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей до постоянной температуры плавления [7—9].

Моногидразид себациновой кислоты — $H_2N(CH_2)_8CONHNCO(CH_2)_8NH_2$ (I) — получали взаимодействием эквимолярных количеств дигидразида себациновой кислоты и ϵ -аминокапроновой кислоты в *m*-крезоле. Реакционную смесь выливали в эфир и полученный продукт пересаждали из муравьиной кислоты эфиром; выход 65%, т. пл. 215—217°.

Найдено, %: N 20,25. $C_{16}H_{33}O_3N_5$. Вычислено, %: N 20,41.

Дигидразид себациновой кислоты — $H_2N(CH_2)_8CONHNCO(CH_2)_8CONHNCO(CH_2)_8NH_2$ (II) — синтезировали нагреванием 1 моля дигидразида с 4 молями аминокапроновой кислоты в *m*-крезоле; очистка, как для I. Получается аморфное вещество с выходом 60%.

Найдено, %: N 18,55. $C_{22}H_{44}O_4N_6$. Вычислено, %: N 18,42.

Диатетилдигидразид себациновой кислоты — $CH_3CONHNCO(CH_2)_8CONHNCOCH_3$ (III) — получали взаимодействием 1 моля дигидразида себациновой кислоты с 3 молями уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте. После охлаждения осадок отфильтровывали и пересаждали из муравьиной кислоты эфиром; выход 75%, т. пл. 128°.

Найдено, %: N 17,75. $C_{14}H_{26}O_4N_4$. Вычислено, %: N 17,84.

Методика работы. Определенное количество инициатора растворяют в расплавленном КЛ в слабом вакууме; смесь разливают в ампулы, продувают азотом и запаивают при остаточном давлении 1—3 мм. Ампулы помещают в блоки с электрообогревом (точность $\pm 1^\circ$) и нагревают в течение заданного времени; реакцию прерывают бы-

стрым охлаждением образца. Полученный блок извлекают из ампулы, измельчают и кипячением в бензоле в течение 1 часа удаляют непрореагировавший КЛ; остаток сушат при 60–80°. Количество высущенного полимера определяется по формуле:

$$A_{\text{п}} = P_{\text{п}} \cdot 100 / P_{\text{нав}}, \quad (1)$$

где $A_{\text{п}}$ — содержание заполимеризованной части, %; $P_{\text{п}}$ — вес остатка после обработки в бензоле, г; $P_{\text{нав}}$ — вес взятой для анализа навески, г. Для определения содержания гидразида в процессе инициирования образец растворяли в 0,5 н. HCl и производили потенциометрическое определение нитритом натрия концевых гидразидных групп [7, 40]. Содержание гидразида (Y , %) в реакционной пробе определяли по формуле

$$[Y] = N \cdot v \cdot d \cdot 10^5 / [Y_0] \cdot P_{\text{нав}}, \quad (2)$$

где $[Y_0]$ — начальная концентрация гидразида, моль/л; N — нормальность раствора нитрита натрия, моль/л; d — удельный вес реакционной смеси при температуре реакции, г/см³; v — число миллилитров нитрита натрия, пошедшее на титрование пробы,

Константу инициирования (k_i) рассчитывали по формуле:

$$k_i = \frac{2,303}{[KL_0] \cdot t} \lg \frac{[Y_0]}{[Y]},$$

где $[KL_0]$ — начальная концентрация КЛ в реакционной смеси при температуре реакции.

Расчет константы роста цепи макромолекулы (k_p) производили графическим путем в зависимости $\lg ([KL] - [KL]) / ([KL_0] - [KL])$ от времени (рис. 3, где KL — концентрация капролактама в момент равновесия системы полимер — мономер).

$$(k_p + k') [Y_0]^{1/2} = \frac{2,303 \cdot |\lg \alpha|}{\xi}, \quad (4)$$

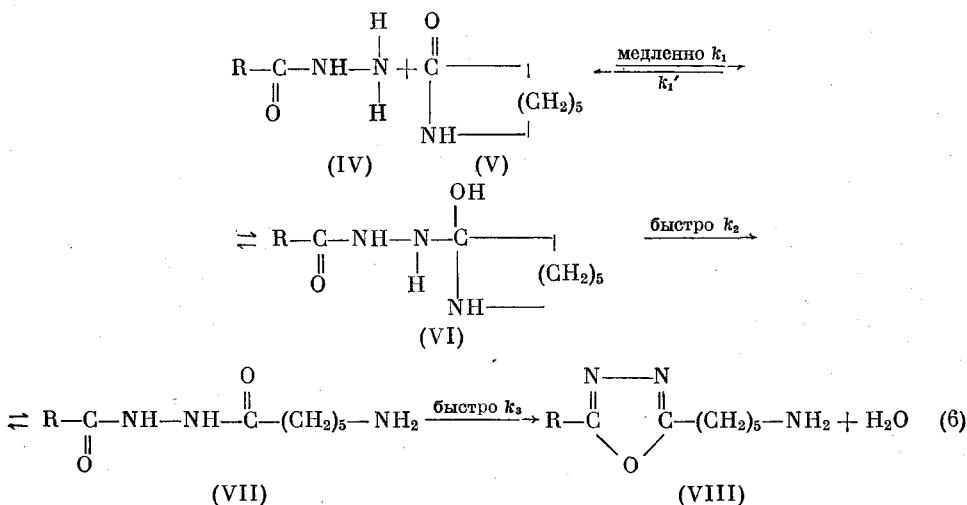
где α — угол наклона прямой к оси абсцисс, ξ — масштабный коэффициент. Отсюда

$$k_p = \frac{K_{\text{равн}} (k_p + k')}{[Y_0]^{1/2} (1 + K_{\text{равн}})}, \quad (5)$$

где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия данной реакции. Вязкость полимера определяли в конц. H₂SO₄ (уд. вес. 1,84) при 25 ± 0,05°.

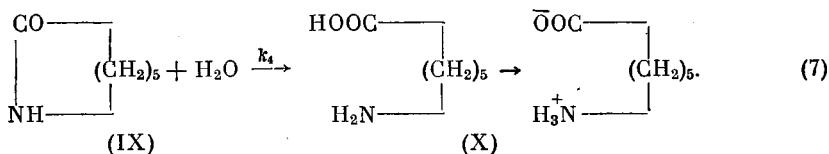
Результаты и их обсуждение

О механизме полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот. Процесс инициирования полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот протекает, по-видимому, по схеме:



Молекула гидразида (IV) реагирует с КЛ (V), медленно образуя соединение (VI), которое быстро преобразуется с разрывом C—N-связи в (VII),

циклогидратирующуюся при температуре реакции с выделением воды [11]. Вода гидролизует КЛ до аминокапроновой кислоты, находящейся обычно в ионизированной форме:



Обоснованием приведенной схемы реакции могут служить следующие экспериментальные данные. При полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот в интервале 230—270° во всех случаях наблюдается индукционный период (рис. 1); подобное явление отмечалось и в других работах [1—4]. На основании полученных нами результатов индукционный период обусловлен образованием продукта взаимодействия гидразида с КЛ (VII). Для выяснения этого вопроса была проведена полимеризация КЛ в присутствии дигидразида себациновой кислоты и соединений I и II. Полимеризация КЛ в присутствии дигидразида себациновой кислоты протекает при наличии индукционного периода, в то время

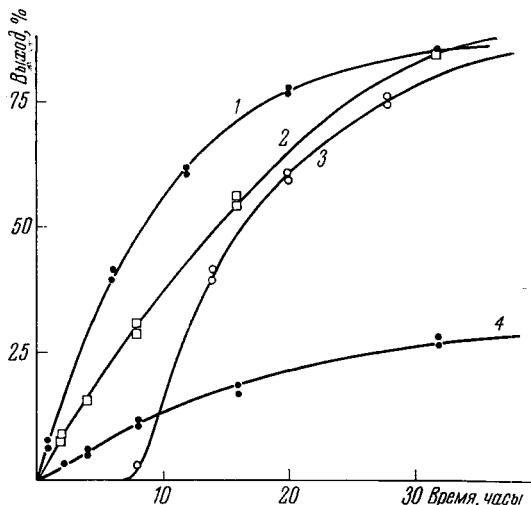


Рис. 1. Зависимость выхода ПКА от времени полимеризации при 250° в присутствии 0,8 мол.%:

1 — ди-(e-аминокапроил)дигидразида себациновой кислоты; 2 — моно-(e-аминокапроил)дигидразида себациновой кислоты; 3 — дигидразида себациновой кислоты; 4 — диацетилдигидразида себациновой кислоты

как при использовании в качестве инициаторов соединений I и II индукционного периода не обнаружено (рис. 1); при этом в начальный период реакция в присутствии соединения II идет с большей скоростью, чем в присутствии вещества I. Вероятно, в процессе полимеризации в соединении I идет дальнейшее замещение второй гидразидной группы, в результате чего и возрастает скорость реакции.

Вода, выделяющаяся в процессе циклогидратации соединений типа VII [11], также способна инициировать полимеризацию КЛ в отсутствие концевых гидразидных групп с начала реакции (рис. 1); амидная группа $-\text{CO}-\text{NH}-$ не вызывает полимеризацию КЛ [1], как и образующееся при циклогидратации 1,3,4-оксадиазольное кольцо. Однако в данной системе аминокапроновая кислота, появляющаяся в результате гидролиза КЛ, является только катализатором процесса. Это заключение вытекает из

следующих данных. При изучении полимеризации было установлено, что концентрация гидразидных групп падает в начальный период реакции, т. е. гидразиды карбоновых кислот внедряются в цепь макромолекулы. Это совпадает с результатами, приведенными в работе [2], где было выяснено, что присоединение КЛ происходит только по аминогруппе, а карбоксильные группы катализируют процесс; такой же точки зрения придерживаются и другие авторы [1].

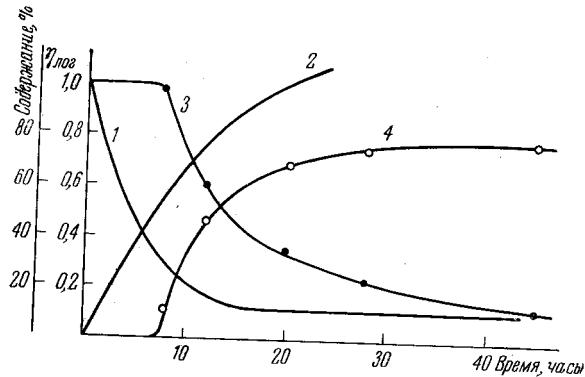
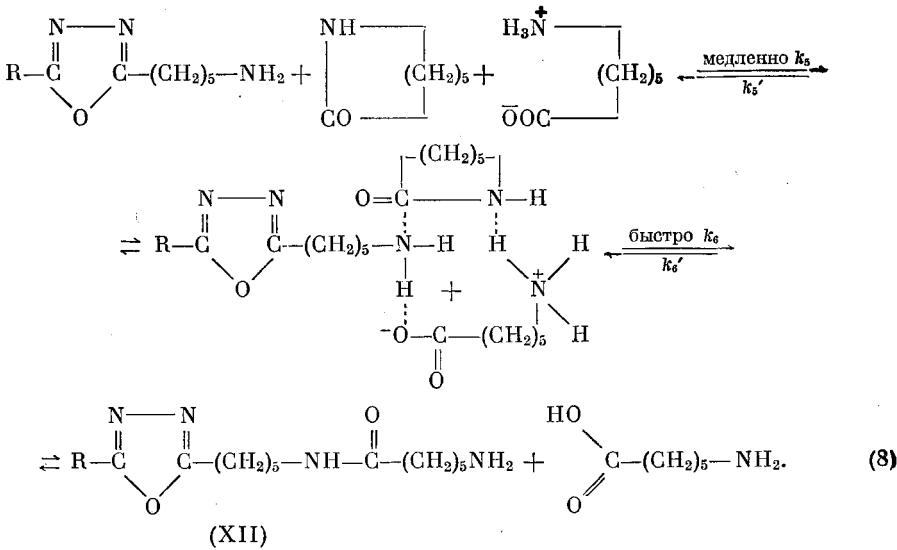


Рис. 2. Изменение содержания КЛ и логарифмической вязкости ПКА при 250°:

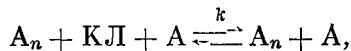
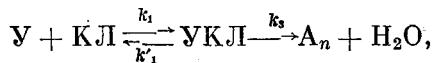
1 и 2 — содержание мономера и вязкость полимера в присутствии 2% аминокапроновой кислоты; 3 и 4 — то же, в присутствии 0,8 мол.% дигидразида себациновой кислоты

На основании сказанного выше процесс роста цепи макромолекулы можно изобразить следующим образом:



Возможность протекания поликонденсационных процессов почти исключается в силу образования на концах макромолекулы только аминогрупп [12]. Это видно при анализе кривых падения концентрации КЛ и роста вязкости полимера в данной системе (рис. 2). Рост вязкости полимера прекращается одновременно с прекращением изменения концентрации мономера, в то время как при применении в качестве инициатора аминокапроновой кислоты вязкость продолжает расти за счет поликонденсационных процессов. Таким образом, гидразиды карбоновых кислот являются одновременно и регуляторами молекулярного веса макромолекул.

О кинетических уравнениях процесса полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот. Согласно высказанным предположениям, реакцию полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот можно изобразить следующей упрощенной схемой:



где КЛ — концентрация КЛ, УКЛ — продукта взаимодействия капролактама с гидразидом (VII), А — аминокапроновой кислоты; в схеме (10)

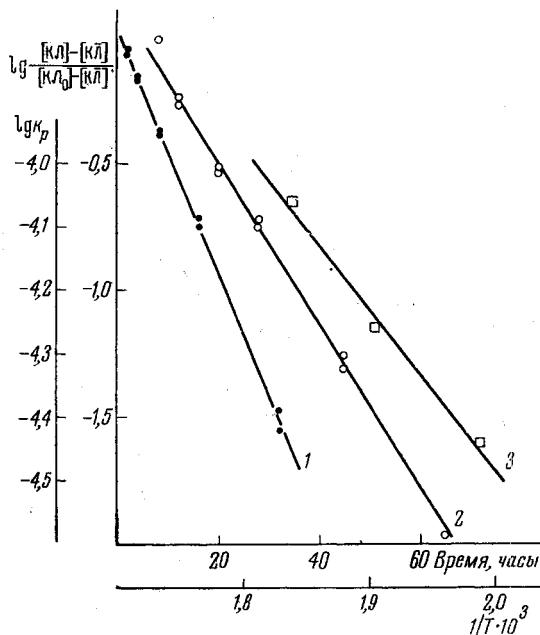


Рис. 3. Зависимость обратного значения текущей концентрации от времени ($1 - [Y_0] = 0,8$ мол. % при 270° ; $2 - [Y_0] = 0,8$ мол. % при 250°) и температурная зависимость логарифма константы скорости (3) для реакции полимеризации КЛ в присутствии дигидразида себациновой кислоты

константа скорости k — константа, суммирующая все протекающие процессы.

Вследствие быстрого протекания процессов распада промежуточного комплекса и циклодегидратации соединения VII, образование растущей молекулы полимера A_n можно считать зависящим от медленно протекающей стадии образования промежуточного соединения VI. Тогда процесс иницирования можно описать по схеме (9) следующим образом:

$$-\frac{d[Y]}{dt} = k_1([KL_0] - [UKL])([Y_0] - UKL) - k_1'[UKL]. \quad (11)$$

Благодаря большому избытку КЛ по сравнению с гидразидом [13], а также последующей реакции циклодегидратации, процесс можно счи-

тать необратимым. Так как при этом $[КЛ_0] = [КЛ] \approx [КЛ_0]$, то

$$-\frac{d[Y]}{dt} = k_i [КЛ_0]([Y_0] - [УКЛ]), \quad (12)$$

где k_i — константа инициирования полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот. Полученное уравнение описывает необратимые реакции первого порядка.

В процессе роста цепи (уравнение (10)) концентрация КЛ изменяется следующим образом:

$$-\frac{d[КЛ]}{dt} = k_p [A]^n [A_n][КЛ] - k' [A]^n [A_n]. \quad (13)$$

Так как по окончании инициирования концентрация растущих молекул не изменяется (A_n внедряется в цепь), а содержание КЛ в процессе инициирования изменилось незначительно, т. е. $[КЛ] = [КЛ_0]$, уравнение (13) можно записать

$$-\frac{d[КЛ]}{dt} = k_p [A]^n [КЛ] - k' [A]^n [A_n], \quad (14)$$

где k_p — константа скорости роста макромолекулы, зависящая от констант скоростей всех предыдущих процессов. Концентрация аминокапроновой кислоты по окончании инициирования равна концентрации гидразидных групп (одна гидразидная группа выделяет в процессе циклодегидратации

Основные кинетические параметры реакции полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот

Инициатор	Температура реакции, °С	Концентра- ция инициа- тора, мол. % η^*_{\log}	$t_i^{**}/t_{ио}$	Стадия процесса	Константа скорости, $k \cdot 10^5$		E	A	ΔS
					$k \sim [Y]^{-1}$	$k \sim V[Y]^{-1/2}$			
Дигидразид себациновой кислоты	250	0,8	—	Инициирова- ние	—	1,44	—	—	—
Гидразид масляной кислоты	250	1,6 3,2	0,52 0,42	0,53 0,67	13,7 9,32	4,75 4,44	—	—	—
Гидразид бензойной кислоты	250	1,6 3,2	0,53 0,44	0,47 0,45	16,6 13,4	5,78 6,52	—	—	—
Дигидразид янтарной кислоты	250 270	0,8 1,6	0,73 0,44	0,46 0,75	17,4 11,2 24,4 18,4	6,13 5,52 8,46 8,82	11,2	59,6	2,81
Дигидразид адициновой кислоты	250 270	0,8 1,6	0,74 0,51	0,60 0,71	11,9 9,9 21,7	4,94 4,55 7,47	12,3	57,8	7,84
Дигидразид себациновой кислоты	230 250 270	0,8 1,6 0,8 2,4	0,80 0,48 0,69	1,00 1,00 1,00 1,00	7,5 15,6 11,9 9,7	3,62 5,30 5,68 5,63	12,9	56,5	25,0
Дигидразид изофтальевой кислоты	250	1,6 2,4	0,48 0,36	1,00 1,00	25,4 19,0	8,52 8,96	—	—	—
		0,8	0,81	0,51	15,2 46,1	8,71 5,61	—	—	—

* Приводится логарифмическая вязкость полимера в момент равновесия. ** t_i — время инициирования реакции полимеризации в присутствии данного инициатора; $t_{ио}$ — то же, в присутствии дигидразида себациновой кислоты.

молекулу воды и далее — при гидролизе КЛ — одну молекулу аминокарбоновой кислоты), т. е. $[A] = [Y_0]$.

При протекании подобных процессов скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора [1]. Поэтому после выполнения всех преобразований кинетическое уравнение данного процесса роста цепи принимает следующий вид:

$$-\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = k_p [Y_0]^{1/2} [\text{КЛ}] - k' [Y_0]^{1/2} [A_n], \quad (15)$$

т. е. получено уравнение для обратимых реакций первого порядка.

Установление общих кинетических закономерностей полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот. Полученные нами экспериментальные данные подтверждают высказанные предположения. Так, между величиной логарифма текущей концентрации минус равновесная концентрация КЛ и временем наблюдается линейная зависимость, что говорит об обратимой реакции первого порядка по мономеру (рис. 3).

Было выяснено, что скорость реакции полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот пропорциональна корню квадратному из концентрации указанных инициаторов (таблица).

Данная реакция подчиняется уравнению Аррениуса, о чем свидетельствует линейная зависимость между величинами $1/T$, $^{\circ}\text{K}$ и $\lg k_p$ (рис. 3).

На основании полученных данных были вычислены энергии и энтропии активаций, факторы частоты (таблица). Энергии активации оказались соразмерными с результатами, полученными при полимеризации КЛ в присутствии других инициаторов [14, 15].

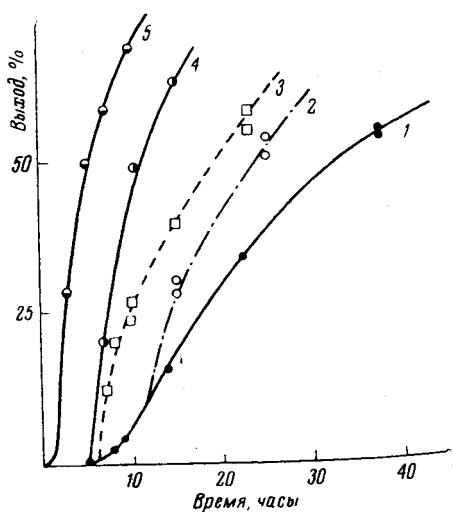


Рис. 4. Зависимость выхода ПКА от времени при введении дополнительного количества дигидразида себациновой кислоты в процессе полимеризации при 250° :

1 — $[Y] = 0,4$ мол.%, 2—4 — $[Y] = 0,6 + 1,2$ мол.%, 5 — $[Y] = 2,4$ мол.%

результаты были достигнуты при использовании других инициаторов [1, 2]. Повышение температуры реакции вызывает увеличение скорости полимеризации, но сдвигает равновесие системы полимер — мономер в сторону уменьшения содержания полимера (рис. 5).

Влияние концентрации и основности гидразидов карбоновых кислот и температуры реакции на процесс полимеризации КЛ. Для изучения влияния концентрации гидразида карбоновой кислоты на скорость полимеризации КЛ, а также возможной его ингибирующей способности проводили реакцию с переменным содержанием инициатора. Результаты этого эксперимента показывают, что добавочное количество инициатора способствует только увеличению скорости реакции (рис. 4). Интересно отметить, что молекулярный вес полимера равен той величине, которая получается при введении с начала реакции суммарного количества инициатора. Было выяснено, что индукционный период и молекулярный вес макромолекул уменьшается с увеличением содержания инициатора (рис. 4 и 5). Такие же

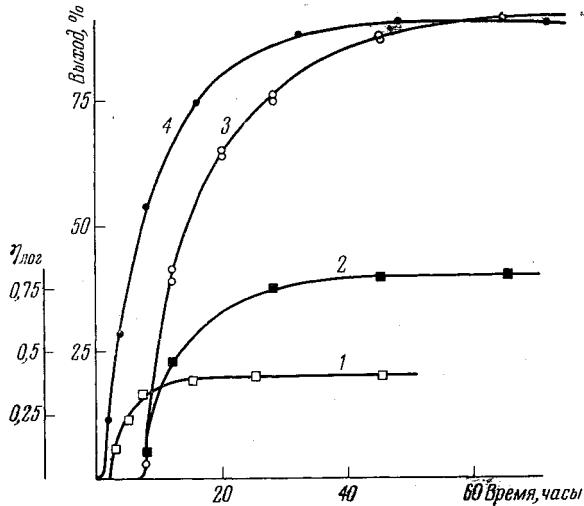


Рис. 5. Зависимость логарифмической вязкости и выхода ПКА от времени полимеризации в присутствии дигидразида себациновой кислоты:

1 и 2 — вязкость полимера в присутствии 2,4 и 0,8 мол.% дигидразида при 250°; 3 и 4 — выход полимера при 250° и 270° в присутствии 0,8 мол.% дигидразида

Если сравнить константы скорости конденсации гидразидов карбоновых кислот [7, 16, 17] с их инициирующей активностью, то можно отметить, что чем выше константа скорости конденсации гидразида (т. е. чем больше его основность), тем меньше индукционный период (таблица). Интересно отметить, что, несмотря на большую по величине основность аминов, скорость полимеризации КЛ в их присутствии ниже, чем в случае применения гидразидов; это можно объяснить каталитической способностью карбоксильных групп аминокапроновой кислоты, образующейся в данной системе при гидролизе КЛ.

Выводы

Изучен процесс полимеризации ϵ -капролактама в присутствии гидразидов карбоновых кислот при 230—270°. Установлено, что во всех случаях реакция носит автокатализический характер.

Показано, что реакция полимеризации ϵ -капролактама в присутствии данных инициаторов выражается кинетическими уравнениями первого порядка для обратимых процессов.

Рассчитаны константы скорости, энергии и энтропии активаций, факторы частоты реакции роста цепи.

Предлагается вероятный механизм реакции полимеризации ϵ -капролактама в присутствии гидразидов карбоновых кислот.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. T. J. Majury, J. Polymer Sci., 31, 383, 1958.
2. D. Heikens, P. H. Hermans, J. M. Want. J. Polymer Sci., 44, 437, 1960.
3. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Докл. АН СССР, 95, 829, 1954.
4. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Коллоидн. ж., 14, 185, 1952.
5. Н. Д. Каторжнов, Ю. А. Вонтелей, Ю. В. Просянник, Химич. волокна, 1964, № 6, 23.

6. Н. Клаге, *Synthetische Fasern aus Polyamiden*, Berlin, 1963.
 7. К. А. Корнєв, В. А. Яничевский, А. П. Греков, Докл. АН УССР, 1964, 1080.
 8. А. П. Греков, М. С. Марахова, Ж. общ. химии, 32, 542, 1962.
 9. А. П. Греков, М. С. Марахова, Ж. общ. химии, 33, 1474, 1963.
 10. А. П. Греков, В. А. Яничевский, К. А. Корнєв, Ж. аналит. химии, 19, 260, 1964.
 11. Е. П. Несынов, А. П. Греков, Успехи химии, 33, 1184, 1964.
 12. А. С. Шпитальный, М. А. Шпитальный, Я. А. Харит, Ж. прикл. химии, 33, 2108, 1960.
 13. С. Бенсон, *Основы химической кинетики*, Изд. «Мир», 1964 г.
 14. Н. Йимото, Bull. chim. Soc. Japan, 28, 493, 1955.
 15. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Н. В. Фок. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, стр. 1017.
 16. В. А. Яничевский, А. П. Греков, К. А. Корнєв, Ж. орган. химии, 1, 40, 1965.
 17. В. А. Яничевский, А. П. Греков, К. А. Корнєв, Укр. химич. ж., 31, 290, 1965.
-

STUDYING OF ϵ -CAPROLACTAME POLYMERIZATION IN PRESENCE OF CARBOXYLIC ACIDS HYDROZIDES

V. A. Yanchevskii, A. P. Grekov, K. A. Kornev

Summary

Polymerization of ϵ -caprolactame was studied in presence of carboxylic acids hydrazides at 230–270° C. In all cases it was observed the autocatalytic nature of the reaction. The kinetics of ϵ -caprolactame polymerization in presence of the studied initiators is described with the first order equations for the reversible reactions. The rate constants, energies and entropies of activation and frequency factors were determined. It was proposed the probable mechanism of ϵ -caprolactame polymerization in presence of carboxylic acids hydrazides.