

УДК 66.095.26:678-43:678.675

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМА
ГЕКСАГИДРО-*n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
С η -КАПРИЛЛАКТАМОМ И χ -ДОДЕКАЛАКТАМОМ ***

***A. B. Воложина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашкина,
A. A. Стрельцова, К. Е. Кузнецова, М. П. Лазарева,
M. H. Портнова***

При исследовании сополимеризации лактама гексагидро-*n*-аминоbenзойной кислоты (лактама I) с ε -капролактамом (ε -KL) и ζ -энантолактамом (ЭЛ) нами было показано [1], что склонность к полимеризации лактама I резко возрастает при введении в полимеризуемую смесь ε -KL или ЭЛ. Кривые зависимости температур плавления сополимеров от их состава не имеют минимума, характерного для большинства сополиамидных систем, и соответствуют изоморфному замещению элементарных звеньев обоих лактамов.

Представлялось интересным выяснить, сохраняются ли найденные зависимости при сополимеризации лактама I с другими лактамами, имеющими значительно больший размер цикла, а именно, с 9-членным η -каприллактамом (η -KL) и 13-членным χ -додекалактамом (ДЛ). Эти лактамы сильно отличаются между собой по размеру кольца, по значениям напряженности (напряженность η -KL (9,6 ккал/моль) примерно в 7 раз выше, чем напряженность ДЛ (1,4 ккал/моль)) и по скоростям полимеризации — ДЛ полимеризуется намного медленнее, чем η -KL [2]. Вследствие этого при сополимеризации лактама I с указанными лактамами представляется возможность более четко выяснить влияние напряженности и скорости полимеризации лактама на его активирующее действие в отношении плохо полимеризуемого цикла лактама I. Поскольку макромолекулы сополимеров на основе лактама I и η -KL и ДЛ состоят из звеньев, сильно отличающихся по своим размерам (6- и 9- или 13-членные элементарные звенья), большой интерес представляет исследование зависимости температур плавления этих сополимеров от состава.

Задачей настоящей работы является изучение сополимеризации лактама I с η -KL и ДЛ с целью выяснения влияния природы лактама на его активирующее действие на полимеризацию лактама I, а также исследование зависимости температур плавления полученных сополимеров от их состава с целью получения данных о влиянии размеров элементарных звеньев на эту зависимость.

Лактам I получали, как указано ранее [1], и очищали перекристаллизацией из смеси гексана и этилацетата (соотношение 10:15) и бензина (т. кип. 95—105°). В результате очистки получали продукт с т. пл. 193—194° (по литературным данным т. пл. 191—192° [3] и 195—196° [4]).

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

η -КЛ и ДЛ получали по реакции фотохимического нитрозирования соответственно циклооктана и циклододекана с последующей изомеризацией по Бекману хлоргидратов циклооктаноноксиса или циклододеканоноксиса. Перегонкой в вакууме (т. кип. 135°/5 мм) и двойной перекристаллизацией из этилацетата получают белые кристаллы η -КЛ с т. пл. 75°. Температура плавления ДЛ после вакуумной перегонки (т. кип. 180°/2 мм) и перекристаллизации из бензола составила 153°.

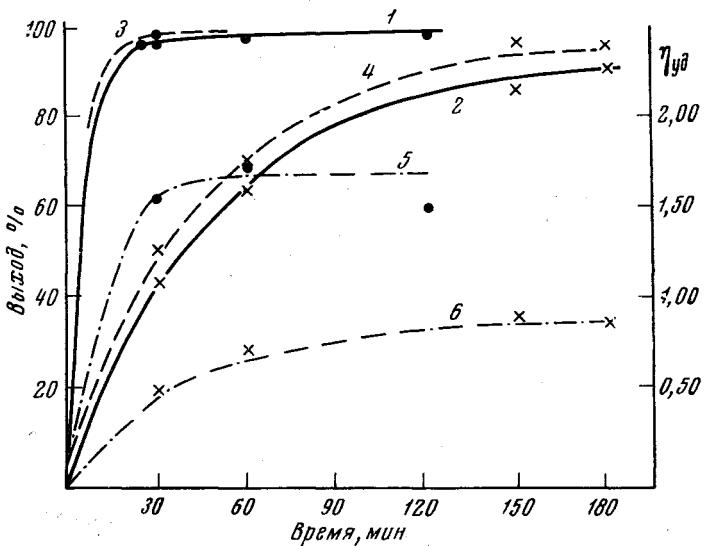


Рис. 1. Зависимость выходов и η_{ud} поликарбопропилямида и поликарбопропамида от продолжительности полимеризации:

1, 2 — выход полимера из воды; 3, 4 — то же из бензола; 5, 6 — η_{ud} ; 1, 3 и 5 — для полимеров η -КЛ; 2, 4 и 6 — для полимеров ϵ -КЛ

Гомополимеризацию лактамов и сополимеризацию их проводили в присутствии 2 мол.-% металлического калия, как щелочного катализатора. Выбор калия был обусловлен тем, что, по нашим данным, он является наиболее активным и позволяет осуществить гомополимеризацию лактама I. В качестве сокатализатора использовали N-ацетил- ϵ -КЛ (1 мол.-%). Мольные соотношения лактама I и η -КЛ или ДЛ составили 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30. Полимеризацию проводили в токе сухого аргона в стеклянных ампулах с отводом, помещаемых в алюминиевый блок-термостат, где поддерживали температуру с точностью $\pm 1^\circ$. Реакцию калия с лактамами проводили в расплаве лактамов при температуре их плавления. Начало полимеризации соответствовало моменту добавления сокатализатора. Через 2–3 мин. после введения N-ацетил- ϵ -КЛ расплавленная смесь затвердевала и полимеризация до равновесного состояния протекала в твердой фазе. Выходы полимеров и температуры плавления определяли, как описано [1].

Следует отметить различное поведение исследованных лактамов при их полимеризации описанным выше способом. η -КЛ очень быстро полимеризуется с одним щелочным катализатором и уже за 30 мин. достигается при этом равновесие по выходу полимера. Напротив, ДЛ и лактам I вовсе не полимеризуются в этих условиях, и только после добавления сокатализатора наступает быстрая полимеризация.

Поскольку в литературе имеются противоречивые сведения о сравнительных скоростях гидролитической полимеризации ϵ -КЛ и η -КЛ [2, 5] и нет аналогичных данных о щелочной полимеризации, мы попутно с основной задачей по исследованию сополимеризации лактамов провели опыты по кинетике щелочной полимеризации указанных лактамов, которую проводили в присутствии 2 мол.-% калия при 200°.

Кинетические кривые зависимости выходов полимеров и их молекулярных весов, выраженных в виде значений удельной вязкости 0,5 %-ного раствора в концентрированной серной кислоте (η_{ud}), приведены на рис. 1. Как мы уже указывали, ДЛ не полимеризуется в этих условиях и превращается в полимер при 200° лишь при сочетании щелочного катализатора

с N-ацетил- ϵ -КЛ. Таким образом, согласно полученным данным о скорости щелочной полимеризации лактамы располагаются в следующий ряд: η -КЛ > ϵ -КЛ > ДЛ, т. е. в такой же порядок, который приведен в работе [2] и соответствует ряду напряженностей лактамов. Как видно из рис. 1, η_{ud} полiamидов на основе η -КЛ гораздо выше, чем у поли- ϵ -капроамидов.

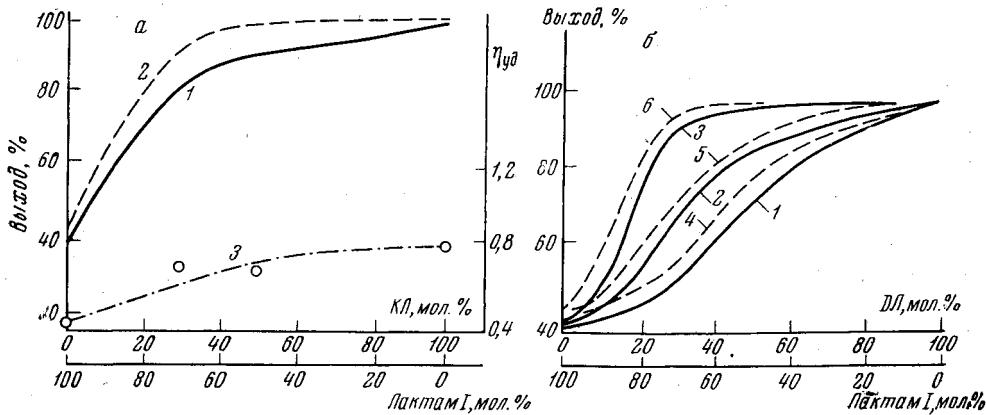


Рис. 2. Зависимость выходов и η_{ud} сополимеров от состава смеси лактамов и продолжительности полимеризации:

а: лактам I и η -КЛ. 1 — выход из воды; 2 — выход из бензола; 3 — η_{ud} ; б: лактам I и ДЛ. 1, 2 и 3 — выход из воды; 4, 5 и 6 — выход из бензола; 1, 4 — 2 часа, 2, 5 — 4 часа, 3, 6 — 8 час.

На рис. 2, а приведены графические зависимости равновесных выходов сополимеров и η_{ud} от состава смеси лактама I с η -КЛ, используемой для полимеризации. Равновесное состояние в этом случае достигается за 2 часа нагревания.

На рис. 2, б изображены зависимости выходов сополимеров от состава другой полимеризуемой смеси — лактама I и ДЛ, а также от продолжительности полимеризации. Как видно из рис. 2, б, равновесие в случае сополимеризации с ДЛ устанавливается по истечении 8 час. Из рассмотрения рис. 2, а и б видно, что добавки в лактам I как η -КЛ, так и ДЛ сильно увеличивают способность этого лактама к раскрытию цикла и превращению в полимерное соединение. Если при гомополимеризации лактама I максимальный выход полимера, который достигается уже за 2 часа нагревания, составляет только около 40%, то в тех же условиях, но с добавкой всего 30 мол. % η -КЛ или ДЛ, он нацело превращается в сополимер, о чем свидетельствует количественный выход последнего после экстракции бензолом, хорошо растворяющим мономерный лактам I. С ДЛ сополимеризация протекает гораздо медленнее, чем с η -КЛ. Таким образом, с точки зрения влияния на скорость реакции активирующее действие малонапряженного ДЛ на полимеризацию лактама I выражено в гораздо меньшей степени, чем действие η -КЛ. По-видимому, это связано с тем, что сам ДЛ, как мы уже указывали, полимеризуется значительно медленнее, чем η -КЛ. Известно, что при полимеризации до равновесного состояния ДЛ, в отличие от ϵ -КЛ, нацело превращается в полимерный продукт, что обусловлено весьма существенным возрастанием энтропии в процессе его полимеризации. Этим можно объяснить тот факт, что добавка ДЛ приводит к полному раскрытию цикла лактама I. Таким образом, с точки зрения равновесного превращения активирующее действие ДЛ ничем не отличается от действия η -КЛ, а также ϵ -КЛ или ЭЛ.

Обобщая исследования по сополимеризации трудно полимеризуемого цикла лактама I с η -КЛ или ДЛ, как и по сополимеризации этого цикла с ϵ -КЛ и ЭЛ [1], можно сделать вывод о сильном активирующем действии 7—13-членных лактамов на полимеризацию бициклического лактама. При-

чиной такого действия сополимеризуемых циклов на полимеризацию лактама I является, по-видимому, уменьшение способности сополимеров к деполимеризации, имеющей место в процессе подвижного равновесия лактамы \rightleftharpoons полиамид, по сравнению с деполимеризацией гомополимера лактама I, которая протекает легко ввиду образования малонапряженного 6-членного цикла. Напротив, образование циклов ϵ -КЛ, ЭЛ, η -КЛ и ДЛ затруднено либо вследствие повышенной напряженности, либо из-за малой вероятности образования цикла большой величины. Таким образом, стабилизация макромолекулы достигается в этом случае за счет блокирования звеньев лактама I внутри макромолекулы сополимера звеньями других лактамов. Возможно, уже на ранних стадиях полимеризации раскрывшийся цикл лактама I, который вновь может замкнуться в кольцо, соединяется с раскрывшимся циклом сополимеризуемого лактама. Образующийся димер более устойчив к циклизации, чем димер лактама I из-за трудностей циклообразования сополимеризуемого лактама и поэтому он является более устойчивым. Бессспорно, выдвинутое предположение нуждается в экспериментальных доказательствах, но оно находится в согласии с объяснением явления стабилизации сополимеров триоксана [6].

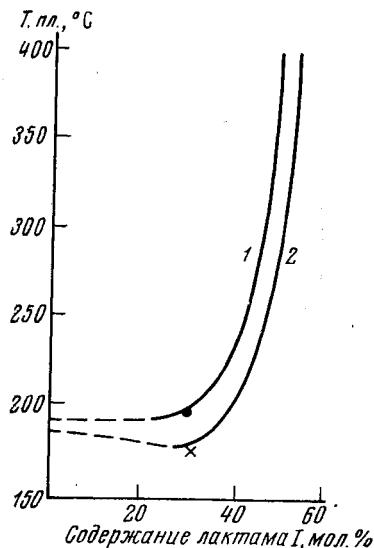


Рис. 3. Зависимость температур плавления сополимеров от их состава:

1 — сополимеры на основе лактама I и η -КЛ; 2 — то же, на основе лактама I и ДЛ

серной кислоте, и поведение полидодекалактама в этой связи трудно объяснить. Возможно, этот мономер содержал очень небольшое количество примесей, которые обусловливают образование «слабых» в отношении действия серной кислоты связей в макромолекуле полимера.

Количество водорастворимых олигомеров, состав и строение которых не исследовалось, было невелико и составило для сополимеров на основе ДЛ около 5%, а для сополимеров η -КЛ — около 10%.

На рис. 3 приведены кривые зависимости температур плавления сополимеров от их состава. Для определения температур плавления были использованы сополимеры, полученные с высокими выходами, когда состав сополимера отвечал составу исходной смеси лактамов, взятой для полимеризации. Из рис. 3 видно, что, начиная с 30%-ного содержания лактама I, температура плавления резко возрастает и при эквимолекулярном соотношении лактамов сополимеры плавятся при $\sim 400^\circ$. Интересно проследить

На рис. 2, а приведена кривая зависимости η_{ud} полимеров на основе лактама I и η -КЛ от состава полимеризуемой смеси лактамов. Из рисунка видно, что вязкость гомополимера η -КЛ и исследованных сополимеров примерно в 2 раза больше, чем вязкость полимера лактама I. Все полученные сополимеры явились волокнообразующими и были переработаны в прочные эластичные волокна.

Зависимость вязкости сополимеров лактама I и ДЛ от состава полимеризуемой смеси лактамов не могла быть изучена вследствие деструкции полимеров ДЛ под действием концентрированной серной кислоты. Согласно нашим измерениям η_{ud} полидодекалактама, полученного в описанных выше условиях в присутствии 2% калия и 1% N-ацетил- ϵ -КЛ, в серной кислоте составила всего 0,27, в то время как η_{ud} того же образца в трикрезоле равнялась 1. Хорошо известно, что полиамиды устойчивы по отношению к концентрированной

за изменением температур плавления в зависимости от сополимеризуемого лактама для соотношения лактам I : сополимеризуемый лактам, равного 30:70. Если для сополимеров указанного состава на основе ϵ -КЛ или ЭЛ температура плавления более чем на 100° выше, чем у поликаапропамида или полизантоамида, то для сополимеров η -КЛ она примерно такая же, как и у поликаприламида, а у сополимера ДЛ на 10° ниже, чем у полидодеканамида. Таким образом, с увеличением размера цикла сополимеризуемого лактама намечается тенденция к снижению температур плавления сополимеров.

Найденная зависимость температур плавления сополимеров от их состава (рис. 3) хотя и не имеет резко выраженного минимума, но сильно отличается от линейной, характерной для изоморфного замещения звеньев. Для сополимеров лактама I и ϵ -КЛ и, особенно, ЭЛ аналогичная зависимость ближе к линейной, однако, и в этом случае ее можно объяснить не изоморфным замещением, а весьма высокими температурами плавления гомополимера лактама I, вследствие чего депрессия температур плавления изученных смешанных полиамидных систем не так резко выражена, как в случае большинства других смешанных полиамидов [1]. По-видимому, к характеристике изоморфизма сополимеров с точки зрения зависимости температур плавления от состава необходимо подходить с большой осторожностью. В свете недавно опубликованной работы по исследованию этого явления в смешанных полиамидах [7] форма кривой температура плавления — состав вообще не может являться критерием изоморфного замещения.

Выводы

1. Исследованы сополимеризации лактама гексагидро-*p*-аминобензойной кислоты с η -каприллактамом и χ -додекалактамом и свойства получаемых при сополимеризации продуктов.

2. Найдено, что в присутствии указанных лактамов склонность к полимеризации бициклического лактама сильно возрастает, причем более напряженный 9-членный лактам действует эффективнее, чем 13-членный.

3. Температуры плавления сополимеров с увеличением размера сополимеризуемого цикла понижаются.

4. По скорости щелочной полимеризации ϵ -капролактам, η -каприллактам и додекалактам располагаются в следующий ряд: 9-членный \gg 7-членный \gg 13-членный.

5. С высокими выходами получены высокомолекулярные волокнообразующие сополимеры на основе лактама гексагидро-*p*-аминобензойной кислоты и η -каприллактама и додекалактама.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 7, 1092, 1965.
2. K. Dachs, E. Schwartz, Angew. Chemie, 74, 540, 1962.
3. G. Wendt, Chem. Ber., 75, 425, 1942.
4. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6412, 1958.
5. R. C. Cubbison, Polymer, 4, 545, 1963.
6. K. Weißermeil, E. Fischer, K. Gutweiler, H. Hermann, Kunststoffe, 54, 410, 1964.
7. T. C. Trantier, J. Polymer Sci., A2, 4289, 1964.

COPOLYMERIZATION OF LACTAME OF HEXAHYDRO-*P*-AMINOBENZOIC

ACID WITH η -CAPRYLLACTAME AND χ -DODECALACTAME

A. V. Volokhina, G. I. Kudryavtsev, S. I. Murashkina,
A. A. Streletsova, K. E. Kuznetsova, M. P. Lazareva, M. N. Portnova

Summary

Copolymerization of lactone of hexahydro-*p*-aminobenzoic acid with η -capryllactame and χ -dodecalactame has been studied. The monocyclic lactames activate polymerization of the bicyclic one the more strained η -capryllactame being more effective than χ -dodecalactame.