

ЛИТЕРАТУРА

- С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1167.
- Е. Н. Ростовский, О. В. Щелкунова, Н. С. Бондарева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 151; С. S. Maguel, B. R. Bluestain, J. Polymer Sci., 6, 351; А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., 7, 1923, 1965.
- Б. А. Арбузов, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 3, Госхимиздат, 1954, стр. 10.
- В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
- С. В. Рогожин, В. В. Коршак, В. А. Даванков, Л. М. Маслова, Высокомолек. соед., 8, 1275, 1966.
- В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., 8, 1686, 1966.

УДК 678.675-13:678.01:53

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМА ГЕКСАГИДРО-*n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ϵ -КАПРОЛАКТАМА

*А. В. Волохина, М. В. Шаблыгин, Б. А. Баграмянц,
В. О. Горбачева, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Михайлов*

В результате сополимеризации лактама гексагидро-*n*-амиnobензойной кислоты (этот лактам далее обозначается лактам I) и ϵ -капролактама в присутствии щелочных катализаторов могут быть получены высокоплавкие волокнообразующие полиамиды [1]. Задача настоящего исследования состояла в выяснении вопроса о характере полученных продуктов (истинные сополимеры или механическая смесь индивидуальных полиамидов обоих лактамов). Выяснение этого вопроса представляет большой интерес ввиду резкого различия способности указанных лактамов к полимеризации.

Синтез лактама I, очистка обоих лактамов и условия их сополимеризации описаны нами ранее [1, 2]. Катализаторами процессов сополимеризации и гомополимеризации лактамов служили металлический калий в количестве 2 мол. % и N-ацетил- ϵ -капролактам, который использовали в количестве 1 мол. %. Указанные процессы проводили при $200 \pm 1^\circ$ в течение 4 час., что обеспечивало установление равновесного состояния. Состав продуктов сополимеризации, который контролировали с помощью ИК-спектров незаполимеризованного остатка мономеров (аналитические полосы 1010 см^{-1} для лактама I и 1200 см^{-1} для ϵ -капролактама), а также по полосе 908 см^{-1} , отвечающей колебаниям циклогексанового кольца полимера, оказался близким к составу смеси лактамов, взятой для полимеризации. Выходы полимерных продуктов в состоянии равновесия, найденные путем экстракции измельченных полимеров кипящей водой, составили $85 \pm 5\%$, а значения приведенных вязкостей в растворе в концентрированной серной кислоте — $1,40 \pm 0,10$. Порошкообразные полимеры получали качественным осаждением из 1%-ных растворов в концентрированной серной кислоте водой. Осаждение проводили добавлением в воду 1 капли раствора в секунду.

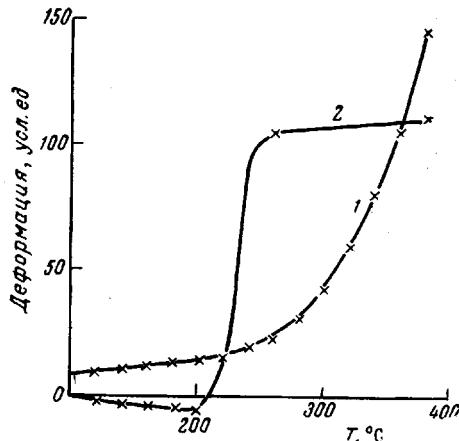


Рис. 1. Термомеханические кривые продуктов сополимеризации лактама I и ϵ -капролактама (1) и механической смеси гомополиамидов эквимолекулярного состава (2)

Термомеханические кривые полимеров снимали на приборе [3] с постоянной нагрузкой $3,4 \text{ кг}/\text{см}^2$, используя таблетки, которые прессовали под давлением $100 \text{ кг}/\text{см}^2$. ИК-спектры были сняты с помощью УР-10 как для порошкообразных полимеров, запрессованных в КВт, так и для пленок, отлитых из раствора полимера в концентрированной серной кислоте в водную осадительную ванну. Дифференциальный термический анализ (ДТА) изучаемых продуктов проводили на фотогравирирующем пирометре Курнакова ФПК-59.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые продукта сополимеризации лактамов, взятых в эквимолекулярном соотношении (кривая 1), и механической смеси гомополимеров того же состава (кривая 2). При

веденные кривые указывают на различный характер исследуемых продуктов. Если смесь полимеров обнаруживает явно выраженное течение в области температуры, соответствующей плавлению поли- ϵ -капроамида, то продукт сополимеризации не обнаруживает резкой деформации при этой температуре.

На кривой 3 ДТА (рис. 2), соответствующей продукту сополимеризации с тем же соотношением лактамов (1 : 1), также отсутствуют пики, характерные для гомополимеров (кривые 1, 2) и механической смеси (кривая 4), что указывает на образование сополимера в процессе сополимеризации лактамов. Эндотермический пик на термограмме этого сополимера в области температур 97 – 106° , по-видимому, связан с расстекловыванием сополиамида. При температуре около 400° начинается химическая деструкция полимера. На рис. 3 приведены ИК-спектры гомополимеров — поли- ϵ -капроамида (1) и полициклогексанамида (2), продук-

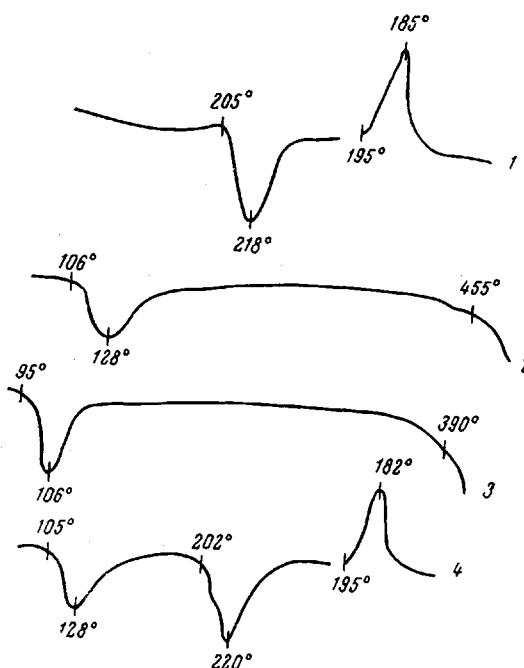


Рис. 2. Кривые ДТА:

1 — поли- ϵ -капроамида, 2 — полициклогексанамида, 3 — продукта сополимеризации с соотношением звеньев лактамов 1 : 1 и 4 — механической смеси гомополимеров того же состава

та сополимеризации при соотношении лактамов 1 : 1 (3) и механической смеси гомополимеров того же состава (4). Для количественной характеристики спектральных изменений использовалась величина отношений Z оптических плотностей D_i данной полосы к D_0 — оптической плотности полосы внутреннего стандарта, в качестве которой была выбрана полоса поглощения С — Н-валентных колебаний (2860 см^{-1}). Величины Z для продукта сополимеризации и механической смеси гомополимеров приведены ниже.

Волновое число, см^{-1}	930	948	1100	1170	1200	3080
Продукт сополимеризации	0,04	0,14	0,13	0,48	0,55	0,39
Механическая смесь	0,10	0,26	0,29	0,25	0,60	0,26

Из анализа приведенных данных можно заключить, что имеют место значительные отклонения величин Z для полос поглощения, связанных с взаимодействием колебаний в кристаллических областях гомополимеров. Интенсивность полосы 930 и 1200 см^{-1} в случае поли- ϵ -капроамида и 948 и 1100 см^{-1} в случае полициклогексанамида в продукте сополимеризации уменьшается. Напротив, интенсивность полос поглощения 1170 и

3080 cm^{-1} («аморфные» полосы) в этом продукте увеличивается. Таким образом, характер отклонений указывает на сополимерный характер продукта сополимеризации лактама I и ϵ -капролактама.

Суммируя полученные в данной работе результаты, можно с уверенностью констатировать, что в результате сополимеризации лактама I с ϵ -капролактамом образуются сополимеры, а не механическая смесь от-

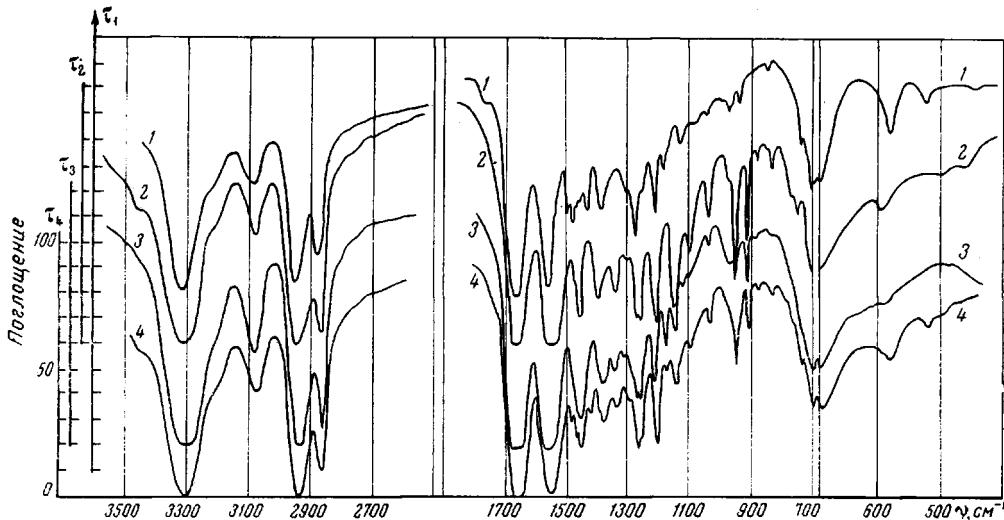


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — поли- ϵ -капроамида, 2 — полициклогексанамида, 3 — продукта сополимеризации с соотношением звеньев лактамов 1:1 и 4 — механической смеси гомополимеров того же состава

дельных полиамидов обоих лактамов. Понятно, что при сополимеризации лактамов в соотношениях иных, чем эквимолекулярные, когда один из компонентов находится в большом избытке, возрастает вероятность образования блок-сополимеров, а возможно, и индивидуального полиамида.

Выводы

В результате термомеханических исследований, а также исследований с помощью ИК-спектров и ДТА показано, что при сополимеризации лактама I с ϵ -капролактамом образуются сополимеры, а не механическая смесь отдельных полиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
21 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 7, 1092, 1965.
2. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашкина, А. А. Стрельцова и др., Высокомолек. соед., A9, 915, 1967.
3. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнедов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 29, 996, 1963.