

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 1

УДК 66.095.26:678.675

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

A. P. Греков, С. А. Сухорукова, К. А. Корнев

В сообщении [1] было показано, что гидразиды алифатических кислот при 230—270° реагируют с ε-капролактамом с образованием продукта реакции, который далее взаимодействуя с лактамом, осуществляет процесс его полимеризации. Однако стадия инициирования данного процесса почти не была изучена.

Настоящая работа посвящена исследованию реакции различных гидразидов ароматических кислот с ε-капролактамом. Предстояло выяснить, во-первых, некоторые кинетические закономерности данной реакции, во-вторых, показать каким образом строение гидразидов влияет на процесс полимеризации ε-капролактама. С этой целью были исследованы реакции гидразидов бензойной, *n*-толуиловой, *n*-метоксибензойной, *n*-аминобензойной, *n*-карбоэтоксибензойной, *n*-амидобензойной и *n*-нитробензойной кислот с капролактамом при 230, 250 и 270°.

Экспериментальная часть

Приготовление и очистка исходных веществ. ε-Капролактам (КЛ) вначале очищали по методике [2], а затем трижды перекристаллизовывали из абсолютного бензола и хранили в вакуум-экскаторе над пятиокисью фосфора. Гидразиды ароматических карбоновых кислот синтезировали и очищали по методикам [3, 4]. 1-Бензоил-2-(*ε*-аминокапройл)гидразин был получен взаимодействием эквимолекулярных количеств капролактама и бензогидразида в растворе в декалине при 10-часовом нагревании при 160°. Образовавшееся маслообразное вещество промывали бензолом, петролейным эфиром и сушили в вакууме. Строение полученного соединения устанавливали с помощью ИК-спектров, количественного определения воды, выделившейся в процессе циклизации при 250°, и элементарным анализом.

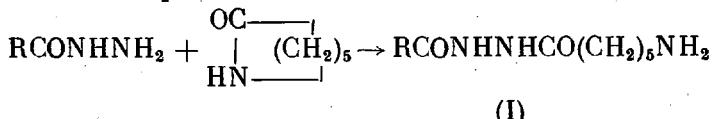
Найдено, %: N 16,65. C₁₃H₁₉O₂N₃. Вычислено, %: N 16,86.

Методика работы. КЛ и гидразиды смешивали в определенном соотношении таким образом, чтобы концентрация инициатора в капролактаме составляла 0,06 или 0,18 моль/л. Затем смесь нагревали в вакууме при 90—100° до получения гомогенного раствора, после чего быстро разливали в ампулы емкостью 15 мл, которые попарно пропаривали сухим азотом и вакуумировали, а затем запаивали при остаточном давлении 0,5—1,0 мм и термостатировали. Через определенные промежутки времени реакцию прерывали быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры. Концентрацию непрореагированного инициатора определяли потенциометрическим титрованием нитритом натрия в растворе в соляной кислоте по методу [5, 6]. Полученные образцы полимера предварительно измельчали, кипятили в бензоле, сушили при 60—80° и весовым методом определяли выход поликапропамида [1]. Вязкость полимера измеряли в концентрированной серной кислоте при 25 ± 0,05°.

Энергию активации по Аррениусу (E_A , ккал/моль), фактор частоты (A , л/моль·сек) и энтропию активации (ΔS^* , кал/моль·град) вычисляли по формулам [7]. Оценку точности полученных величин производили с помощью метода математической статистики (надежность 0,95) [8].

Результаты и их обсуждение

Реакции гидразидов ароматических карбоновых кислот с КЛ. С целью исследования реакции гидразидов карбоновых кислот с КЛ были проведены опыты при различных соотношениях исходных веществ в растворе в *m*-крезоле и декалине, в результате чего было установлено, что данная реакция при 200—270° протекает количественно по схеме:



Кинетика изучаемой реакции при большом избытке КЛ описывается уравнением псевдопервого порядка по гидразиду, о чем свидетельствует линейная зависимость между логарифмом текущей концентрации гидразида и временем, представленная на рис. 1. Первый порядок по гидразиду был также определен по известной формуле [9].

Таким образом, реакция гидразидов с КЛ может быть описана следующим уравнением

$$-\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x), \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; a и b — начальные концентрации КЛ и гидразида соответственно, моль/л; x — текущая концентрация гидразида, моль/л; t — время, сек.

Так как КЛ находится в большом избытке по сравнению с гидразидом, то изменением концентрации КЛ можно пренебречь и тогда уравнение (1) примет вид

$$-\frac{dx}{dt} = k_i(b - x), \quad (2)$$

где $k_i = k(a - x)$. После интегрирования получается уравнение для расчета константы скорости псевдопервого порядка:

$$k_i = \frac{2,303}{t} \lg \frac{b}{x}, \quad (3)$$

или разделив на концентрацию КЛ, получаем уравнение (4), из которого можно найти величину константы скорости реакции второго порядка:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot a} \lg \frac{b}{x}. \quad (4)$$

В табл. 1 приводятся типичные примеры кинетических опытов, рассчитанных по формуле (4). Как видно из табл. 1, константы скорости сохраняют свое постоянство по ходу процесса и при изменении начальных концентраций гидразидов. С повышением температуры скорость реакции КЛ с гидразидом соответственно растет (табл. 2), причем данная реакция хорошо подчиняется уравнению Аррениуса, так как логарифм константы скорости реакции находится в линейной зависимости от обратного значения абсолютной температуры (рис. 2).

Влияние строения гидразидов ароматических карбоновых кислот на скорость их взаимодействия с КЛ. При рассмотрении результатов исследо-

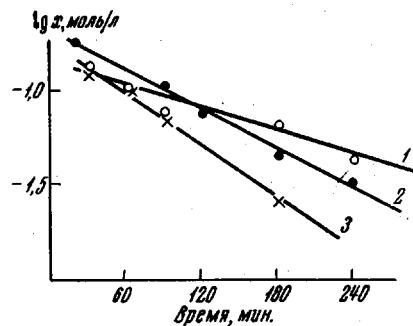


Рис. 1. Зависимость логарифма текущей концентрации гидразида от времени при 250° ($a = 0,18$ моль/л):
1 — бензгидразид; 2 — *n*-метоксибензгидразид; 3 — *n*-аминобензгидразид

Таблица 1

Кинетика реакции гидразидов ароматических карбоновых кислот
 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ с КЛ

R^+	Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Концентра- ция иници- атора,	Время, мин.	Выход, %	$k \cdot 10^6$, л/моль· сек	Число из- мерений	$k_{\text{ср}} \cdot 10^6$, л/моль· сек
H	250	0,06	30	21,3	1,74	2	$1,44 \pm 0,09$
			60	32,0	1,40	2	
			120	52,2	1,34	2	
			150	60,0	1,33	2	
			180	68,0	1,42	2	
	250	0,18	30	17,6	1,43	4	$1,45 \pm 0,09$
			60	33,4	1,51	4	
			120	58,4	1,48	3	
			180	67,0	1,37	3	
CH_3	270	0,06	30	33,1	3,01	4	$3,17 \pm 0,63$
			60	59,5	3,52	2	
			120	82,3	3,43	3	
			180	88,3	2,74	3	
	270	0,18	20	22,9	2,98	2	$3,18 \pm 0,48$
			30	28,2	2,72	2	
			40	47,1	3,64	2	
			60	54,9	3,07	2	
			80	77,0	3,72	2	
			120	58,3	1,70	5	
CH_3O	250	0,18	180	74,9	1,74	4	$1,80 \pm 0,21$
			240	81,2	1,64	2	

вания кинетики реакции гидразидов с КЛ видно (см. табл. 2), что реакционная способность функциональных замещенных бензогидразида изменяется под действием электронодонорных заместителей, введенных в *пара*-положение бензольного кольца. В случае *n*-аминобензогидразида взаимодействие *n*-аминогруппы с КЛ происходит значительно медленнее, чем с

Таблица 2

Результаты исследования кинетики реакции гидразидов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ с КЛ

R	$k_{230} \cdot 10^6$, л/моль·сек	$k_{250} \cdot 10^6$, л/моль·сек	$k_{270} \cdot 10^6$, л/моль·сек	E_A , ккал/моль	$\lg A$	ΔS^* , кал/ моль·град
H	$0,725 \pm 0,113$	$1,45 \pm 0,09$	$2,97 \pm 0,49$	19,4	3,29	-46,7
CH_3	—	$1,67 \pm 0,62$	$3,18 \pm 0,48$	18,2	2,82	-48,7
CH_3O	—	$1,80 \pm 0,21$	$3,39 \pm 0,74$	18,0	2,77	-48,8
NH_2	—	$2,34 \pm 0,28$	$4,37 \pm 0,33$	17,7	2,76	-49,0

гидразидной группой (между анилином и КЛ реакции практически не наблюдается в течение 100 час.), вследствие чего скорость данного процесса можно пренебречь.

Количественное влияние заместителей на реакционную способность бензогидразида в реакциях с КЛ может быть описано уравнением Гамметта — Тафта [10]:

$$\lg k / k_0 = \sigma^0 \rho, \quad (5)$$

где k и k_0 — константы скорости замещенного и незамещенного производного бензогидразида, σ^0 — полярная константа заместителя, ρ — величина, характеризующая чувствительность реакционной серии к структурным изменениям в молекуле гидразида. Как видно из рис. 3, изученные реакции

хорошо подчиняются вышеупомянутой зависимости (коэффициент корреляции $r = 0,987$). Полученное значение величины ρ , равное — 0,554, показывает, что данная реакционная серия является малочувствительной к структурным изменениям в молекуле производных бензидразида.

Исходя из изложенного выше, следовало бы ожидать уменьшения реакционной способности гидразида с введением в бензольное кольцо гидрази-

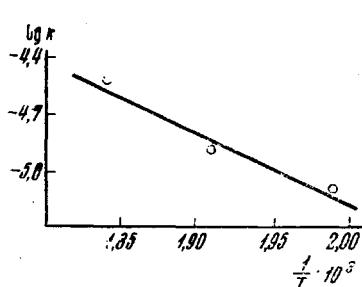


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции бензидразида с КЛ от обратного значения абсолютной температуры ($\varepsilon = 0,18$ моль/л)

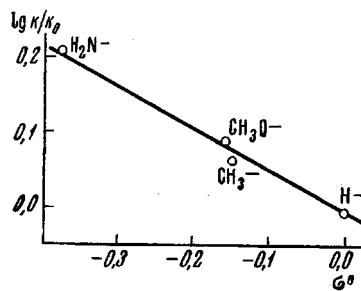


Рис. 3. Зависимость между $\lg k / k_0$ и σ^0 -константой для реакций гидразидов ароматических карбоновых кислот с КЛ при 250°

да электроноакцепторных заместителей. Однако скорость расходования гидразидных групп в случае *n*-карбоэтокси- и *n*-амидобензидразидов значительно выше, чем у гидразидов с электронодонорными заместителями (рис. 4). Увеличение скорости исчезновения гидразидных групп из реакционной смеси, по-видимому, объясняется протеканием параллельных реакций конденсации [11]. Для подтверждения того, что данные реакции имеют место, были проведены опыты, в которых к КЛ добавлялись эквимолекулярные количества бензидразида и этилового эфира бензойной кислоты, а также бензидразида и бензамида. Как видно из рис. 4, введение сложноэфирной или амидной группировок в реакционную смесь ускоряет процесс расходования гидразидных групп. Следует отметить, что данные реакции не имеют места уже при температурах ниже 200°, что было нами установлено при изучении кинетики реакции бензидразида с КЛ в *m*-крезоле с добавками эфиров и амидов карбоновых кислот.

Таким образом, при использовании в качестве инициаторов процесса полимеризации КЛ *n*-карбоэтоксибензидразида и *n*-амидобензидразида рассчитать константу инициирования по формуле (5) не представляется возможным. Не удалось также рассчитать константу скорости реакции инициирования в присутствии *n*-нитробензидразида, так как, по-видимому, данная реакция осложнена побочными процессами — цвет реакционной смеси меняется от яркооранжевого до черного.

В отношении энергетических параметров исследованных реакций гидразидов с КЛ следует отметить, что для них характерны высокие энергии активации, причем как в случае энергий, так и энтропий активации наблюдаются нормальные изменения в изученном ряду соединений.

Процесс полимеризации КЛ. Как было показано выше, реакция между КЛ и гидразидом протекает количественно с образованием 1-бензоил-2-(ε -аминокапроил)гидразина (I), который, по-видимому, является собственным инициатором процесса полимеризации, о чем свидетельствует отсутствие индукционного периода при нагревании его с КЛ, в отличие от бензидразида, где процесс роста цепи макромолекул начинается только после расходования большей части гидразида (рис. 5). Инициирующее действие соединения I, вероятно, объясняется тем, что при 200—270° оно легко циклизуется с образованием оксадиазола и воды, которая, очевидно, осуществляет процесс полимеризации КЛ по гидролитическому механизму в

присутствии аминозамещенного оксадиазола, способствующего реакции присоединения КЛ к концевым аминогруппам в результате аминолиза молекулы КЛ [12, 13], а также регулирующего рост цепи макромолекул (табл. 3) [14]. Наличие оксадиазольного цикла в поликарпроамиде было

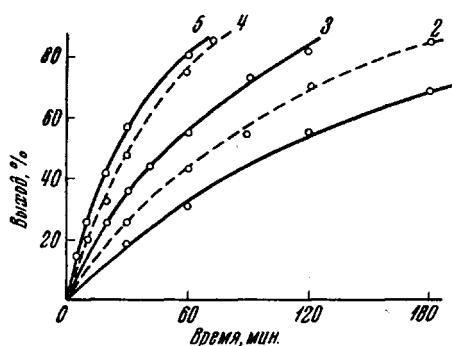


Рис. 4. Кинетические кривые реакции гидразидов с КЛ при 250° ($v = 0,18$ моль/л):
1 — бензгидразид; 2 — бензгидразид с бензамидом (1 : 1); 3 — *n*-амидобензогидразид; 4 — бензгидразид с этилбензоатом (1 : 1);
5 — *n*-карбоксилкисибензогидразид

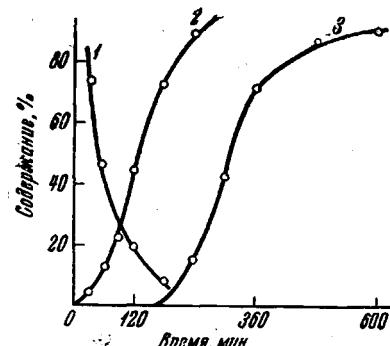


Рис. 5. Кинетические кривые процесса полимеризации КЛ при 270° ($v = 0,18$ моль/л):
1 — содержание бензгидразида на стадии иницирования; 2 — содержание полимера в присутствии 1-бензоил-2-(*ε*-аминокапроил)гидразина; 3 — то же в присутствии бензогидразида

доказано УФ-спектрами. Тем не менее, при введении в КЛ аминозамещенного 1,3,4-оксадиазола полимеризация практически не происходит, как и с некоторыми другими аминами в отсутствие воды [15, 16].

Таблица 3

Некоторые кинетические параметры реакции полимеризации КЛ в присутствии гидразидов

Инициатор	Температура полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	b , моль/л	$k_p \cdot 10^4$, сек^{-1}	E_A , ккал/моль	n_{lg}
Бензгидразид	250	0,18	12,2	21,5	0,66
	270	0,18	26,2	—	0,65
<i>n</i> -Толуилбензогидразид	250	0,06	15,3	20,1	—
		0,18	15,0	—	—
	270	0,06	36,5	—	0,86
		0,18	25,3	—	0,73
<i>n</i> -Метоксибензогидразид	250	0,18	15,7	22,3	—
	270	0,06	37,4	—	0,77
		0,18	34,7	—	0,60
<i>n</i> -Аминобензогидразид	250	0,18	18,8	23,9	0,72
	270	0,18	43,8	—	0,60
<i>n</i> -Нитробензогидразид	250	0,06	23,2	19,8	0,61
	270	0,18	25,0	—	0,46
		0,06	48,5	—	0,63
<i>n</i> -Амидобензогидразид	250	0,18	32,4	—	0,43
<i>n</i> -Карбоксилкисибензогидразид	250	0,06	30,7	20,5	0,66
		0,18	31,0	—	0,43
	270	0,06	72,4	—	0,65
		0,18	77,2	—	0,46

В работе [1] было показано, что процесс полимеризации КЛ в присутствии гидразидов карбоновых кислот описывается уравнением для обратимых реакций первого порядка по мономеру. На основании этого уравне-

ния рассчитаны константы скорости роста цепи макромолекул и энергия активации процесса, так как данная реакция подчиняется уравнению Аррениуса (табл. 3). Константы скорости роста цепи макромолекул практически постоянны при различных концентрациях инициаторов и почти вдвое увеличиваются при повышении температуры полимеризации на 20°. Для всех гидразидов, как и для других инициаторов, с уменьшением концентрации увеличивается молекулярный вес полимера. При использовании гидразидов с электронодонорными заместителями молекулярный вес образующегося поликапроамида практически одинаков, тогда как при применении остальных соединений он несколько меньше. Этот факт, по-видимому, объясняется осложнением механизма инициирования побочными реакциями в присутствии гидразидов с электроноакцепторными заместителями.

Рассчитанные значения энергии активации для изученных соединений незначительно отличаются друг от друга, что, очевидно, свидетельствует о сходстве механизмов процесса роста цепи макромолекул.

Выводы

Изучена кинетика стадии инициирования процесса полимеризации ε-капролактама гидразидами карбоновых кислот при 230, 250 и 270°, рассчитаны константы скорости, энергии и энтропии активации данного процесса.

Рассмотрено влияние заместителей, введенных в *n*-положение бензольного кольца бензгидразида, на скорость и механизм стадии инициирования.

Установлено, что собственно инициатором полимеризации ε-капролактама является продукт взаимодействия лактама с гидразидом; рассчитаны некоторые кинетические параметры процесса роста цепи макромолекул поликапроамида.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Янчевский, А. П. Греков, К. А. Корнев, Высокомолек. соед., 8, 490, 1966.
2. К. А. Корнев, А. П. Греков, В. А. Янчевский, Авт. свид. № 189860; Бюлл. изобретений, 1967, № 1, 21.
3. А. П. Греков, М. С. Соловьев, Укр. химич. ж., 27, 384, 1961.
4. А. П. Греков, О. П. Швайка, Л. М. Егупова, Ж. общ. химии, 29, 2027, 1959.
5. Л. М. Литвиненко, Д. Г. Арлозоров, В. И. Королева, Укр. химич. ж., 22, 527, 1956.
6. А. П. Греков, М. С. Марахова, Ж. аналит. химии, 16, 643, 1961.
7. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Ж. общ. химии, 26, 3391, 1956.
8. Н. П. Комарь, Ж. аналит. химии, 7, 325, 1952.
9. А. П. Греков, М. С. Марахова, Ж. общ. химии, 33, 1463, 1963.
10. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069, 1961.
11. J. Iwakura, T. Kurosaki, H. Batamoto, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 19, 285, 1961.
12. D. Heikens, P. Hermans, G. Van der Want, J. Polymer Sci., 44, 429, 1960.
13. D. Heikens, P. Hermans, G. Van der Want, J. Polymer Sci., 44, 437, 1960.
14. Н. Д. Каторжнов, Ю. А. Воителев, Ю. В. Проясник, Химич. волокна, 1964, № 6, 23.
15. Rao-Yen Wang, Hsien-Tung Pi, Ju-Huai Wang, Mua Hsich Hsueh Rao, 22, 225, 1956; Chem. Abstrs, 52, 7217, 1958.
16. F. Wiloth, Z. Phys. Chem., 11, 78, 1957.

POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAME IN PRESENCE
OF HYDRAZIDES OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS

A. P. Grekov, S. A. Sukhorukova, K. A. Kornev

Summary

Initiation reaction of ϵ -caprolactame polymerization with hydrazides of carboxylic acids at 230, 250 and 270°C have been studied. The reaction of hydrazides with ϵ -caprolactame is described with the equation for irreversible second order reactions. Rate constants, activation energies and enthalpies of activation have been calculated. The effect of substituents in para-position in benzene ring of benzhydrazide on rate and mechanism of initiation has been considered. The effect of electronodoneor substituents is well described with Hamment's equation. The reactions with benzhydrazide having —COOC₂H₅ und —CONH₂ groups is complicated by parallel condensation of the latter. The initiator of ϵ -caprolactame polymerization is the product of reaction of the lactame with hydrazine. Some kinetic parameters of propagation has been also calculated.