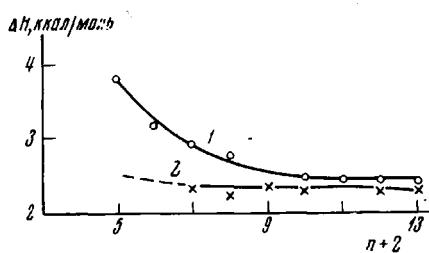


ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В РЯДУ АМИДОВ КИСЛОТ И ЕЕ РОЛЬ В ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

M. B. Шаблыгин, Н. В. Михайлов

Ранее нами было показано [1], что межмолекулярное взаимодействие может влиять на кинетические и термодинамические характеристики полимеризационного процесса, однако полной картины такого влияния не было представлено, вследствие отсутствия сведений ряда термодинамических величин водородной связи. Проведенные спектроскопические отнесения характеристических полос поглощения колебаний амидной группировки [2, 3] позволили дополнительно определить ряд энергетических величин водородной связи.

Применение спектроскопического метода, как известно, позволяет получать энергетические характеристики тремя полуунезависимыми методами: по частотному сдвигу, возрастанию интенсивности полос поглощения под влиянием водородной связи [4], а также при использовании температурного изменения константы равновесия реакции ассоциат — диссоциат. Можно показать, что наименьшая относительная погрешность для исследуемого ряда амидов будет наблюдаться при определении энергии по частотному сдвигу: $\Delta H = -1/k_0 \Delta v/v_0$. Величина коэффициента $1/k_0$ для амидов была определена нами ранее [3] и оказалась равной 60 ккал/моль, что хорошо совпадает с данными, известными из литературы. Для исследуемых амидов погрешность определения относительного сдвига частот $\Delta v/v_0$ не превышает 0,2%. Основная ошибка в определении энергии водородной связи связана, на наш взгляд, с непостоянством величины $1/k_0$ из-за возможной разницы ее значения для π -электронной, дипольной и донорно-акцепторной составляющих энергии водородной связи. Рассмотрение возможных погрешностей в измерении термодинамических величин с помощью спектрального метода показало, что при относительной погрешности в измерениях оптических плотностей, не превышающей 1%, относительная погрешность определения коэффициентов поглощения не должна превышать 3%. В этом случае погрешность определения содержания димеров находится в пределах 4%, относительная погрешность определения энталпии образования водородной связи не превышает 2,5, энтропии — 4 и свободной энергии — 10%.



Зависимость величины энталпии образования водородной связи от числа CH_2 -групп ($n+2$) в амивах: 1 — лактам; 2 — полиамиды

Значение величины констант равновесия, вычисленных по данным ИК-спектров разбавленных растворов амидов, и энергии образования двойниковой водородной связи, полученной по частотным сдвигам, позволили вычислить значения изменения свободной энергии реакции димеризации и ее энтропийного члена для стандартных условий. В таблице приведены данные термодинамических величин двойниковой водородной связи в ряду амидов. Отчетливо видно, что при увеличении числа CH_2 -групп в цикле уменьшается абсолютное значение величины ΔG° и, начиная с 10-членного цикла лактама, становится термодинамически невыгодным существование агрегации в виде *цис*-димерных ассоциатов. Эти результаты подтверждают спектральные исследования [2, 3], в которых показано, что 5—9-членные лактамы характеризуются образованием димерных ассоциатов, доля которых умень-

Значения термодинамических характеристик реакции димеризации амидов

Число метиленовых групп в цикле, $n + 2$	Наименование соединений	Константа равновесия $K, л/моль$	$-\Delta H^{\circ}, ккал/моль$	$-\Delta S^{\circ}, эн. тр. ед.$	$-\Delta G^{\circ}, кал/моль$
5	α -Пирролидон	220	8,4	24	1300
6	α -Пиперидон	140	7,4	21	1040
7	ϵ -Капролактам	120	7,1	20	940
8	ζ -Энантолактам	50	7,0	22	420
9	η -Каприлолактам	25	6,7	23	40
13	Додекалактам	8	1,8	3,9	-660
	N- n -Бутил- n -бутирамид	7	1,7	3,3	-740
	N- n -Бутил- n -валерамид	6,5	1,7	3,1	-780

шается с увеличением размера цикла, а для 10—13-членных циклов имеет место ассоциация в виде *транс*- n -мерных форм. На рисунке представлена кривая зависимости энталпии водородной связи от числа CH_2 -групп для всех видов ассоциатов соответственно у мономеров и полимеров. Величины частотных сдвигов получены из данных ИК-спектров расплавов полимеров и разбавленных растворов мономеров. Наиболее существенным является факт меньших значений энталпий образования водородной связи у полимеров, по сравнению с соответствующими мономерами. Приведенные данные позволили выявить вклад водородной связи в термодинамические характеристики полимеризационного процесса. Уже отмечалось, что 5—9-членные циклические амиды характеризуются *цис*-расположением амидной группировки, и величина энталпии образования водородной связи в основном определяется существованием двойниковых ассоциатов и имеет большее значение, чем соответствующая величина *транс*-ассоциатов соответствующих полимеров. Естественно предположить, что в процессе полимеризации при раскрытии цикла и образования линейной полимерной системы происходит *цис*-, *транс*-изомеризация амидной группировки, и в изменение изобарно-изотермического потенциала такого процесса должна входить составляющая разности энергий водородной связи полимера и мономера. На основании суммирования литературных данных [5] о напряженностях или энталпиях циклообразования $-\Delta H_{\text{ц}}$ (которые являются величинами теплот реации раскрытия цикла) для ряда циклических систем можно заключить, что величина $|\Delta H_{\text{ц}}|$ для соединений с водородными связями (лактамы) практически для всех членов ряда меньше, чем величина $|\Delta H_{\text{ц}}|$ у соединений, где отсутствует межмолекулярное взаимодействие (цикланы, циклические формали). Существование плоской амидной группировки в цикле лактама должно было бы приводить к дополнительным стерическим затруднениям, что повышало бы величину напряженности цикла. В действительности наблюдается иная картина, которая объясняется нами именно разными значениями энергии водородной связи полимера и мономера, наблюдающейся у лактамов и отсутствующей у циклических углеводородов и формалей. Таким образом, энталпия циклообразования определяется не только напряженностью цикла, но и разностью энергий межмолекулярного взаимодействия полимера и мономера

$$\Delta H_{\text{ц}} = \Delta H_{\text{n}} + (\Delta H_{\text{п}} - \Delta H_{\text{м}}).$$

Процесс полимеризации циклических соединений должен сопровождаться выделением энергии, равной напряженности цикла $\Delta H_{\text{ц}}$, поглощением энергии за счет разрыва C—N-связи и водородной связи мономеров $\Delta H_{\text{м}}$ и выделением энергии образования связи C—N и водородной связи моном

меров ΔH_{π} . Так как $|\Delta H_m| > |\Delta H_{\pi}|$, то становится ясной наблюдаемая на практике картина пониженной величины энталпии циклообразования для лактамов, по сравнению с циклами, между молекулами которых отсутствует водородная связь. Данные, известные из литературы [6] об энтропийных характеристиках лактамов и цикланов, а также проведенные исследования по определению энтропии реакции димеризации лактамов, позволили определить вклад энтропийной составляющей водородной связи в общее изменение энтропии при полимеризации амидов. Практически для всех цикланов процесс полимеризации протекает с уменьшением энтропии. Для 5–6-членных лактамов полимеризация сопровождается также уменьшением энтропии, но гораздо меньшим, чем у цикланов, а для 7–8-членных лактамов характерно даже увеличение ее значения. При переходе от димерных ассоциатов с *цикло*-расположением амидной группировки к ассоциатам *n*-мерного типа происходит значительное увеличение энтропии. Поэтому значения изменения энтропии при полимеризации 5–8-членных лактамов, по сравнению с цикланами, можно объяснить тем, что раскрытие кольца протекает с разрывом межмолекулярного димера, энтропия которого имеет меньшее значение, чем энтропия образующихся *n*-мерных ассоциатов.

Таким образом, существование водородной связи как бы уменьшает реакционную способность циклических амидов за счет дополнительного энталпийного члена и увеличивает склонность к полимеризации за счет дополнительного энтропийного члена изобарно-изотермического потенциала процесса полимеризации.

В последнее время появился ряд работ [7], в которых показана активация плохо полимеризующихся циклов при их сополимеризации с хорошо полимеризующимися системами. Этот эффект сополимеризационной активации, впервые показанный Волохиной и одним из авторов данной статьи, также может быть связан с существованием водородной связи амидных группировок при образовании соответствующих смешанных ассоциатов и отклонения от аддитивной схемы термодинамических параметров таких ассоциатов. Можно показать, что растворение лактамов в соединениях, содержащих электронодонорные группы, приводит к определенному разрушению двойниковых ассоциатов лактамов и образованию межмолекулярной водородной связи между молекулами лактама и растворителя. Можно предположить, что и при смешении двух лактамов процесс взаимного растворения должен сопровождаться образованием межмолекулярных смешанных ассоциатов [8], причем этот процесс может изменять термодинамические величины этих ассоциатов. В процессе сополимеризации образующиеся полимерные продукты могут характеризоваться отсутствием последовательных звеньев гомополимеров или строгим чередованием звеньев. Образующиеся межмолекулярные ассоциаты, вследствие особенностей строения сополимера, могут также отличаться от таковых для соответствующих гомополимеров. Тем самым должны измениться термодинамические величины водородной связи у образовавшейся сополимерной системы. Тогда тепловой эффект реакции сополимеризации или ΔH_{π} будет изменен на величину разности изменения энергий водородной связи у мономеров δH_m и полимеров δH_{π} , т. е.

$$\Delta H = \Delta H_{\pi} + (\Delta H'_{\pi} - \Delta H'_m) = \Delta H_{\pi} + (\delta H_m - \delta H_{\pi}).$$

Спектроскопическим методом было изучено влияние мономеров при их взаимном растворении. Для малых по размерам 5–6-членных циклов взаимное растворение приводит к аддитивной картине ИК-спектров, и содержание двойниковых *цикло*-ассоциатов практически остается без изменения. При рассмотрении смесей исследуемого слабо напряженного цикла с циклом более напряженного типа (8–9-членные лактамы) или с циклом,

где амидная группировка имеет *транс*-расположение с цепочечными ассоциатами, можно заметить, что уменьшается доля двойниковых *цикло*-ассоциатов в исследуемом цикле и увеличивается доля *n*-мерных ассоциатов. При этом уменьшение энергии образования водородной связи может достигать 0,5—1,0 ккал/м. Исследование спектров сополимеров и характера аморфизации показывает, что уменьшение энергии образования межмолекулярных комплексов за счет аморфизации может достигать величин 0,4—0,7 ккал/м. Можно объяснить наблюдающуюся картину отсутствия активации при сополимеризации двух слабо напряженных циклов и факты повышения склонности к раскрытию циклов трудно полимеризующихся лактамов при их сополимеризации с более напряженными циклами. В первом случае процесс взаимного растворения мономеров приводит к неизменности энергий водородной связи, а образовавшиеся межмолекулярные полимерные ассоциаты характеризуются меньшими значениями энергии. В этом случае полимеризационно-деполимеризационное (П-Д) равновесие смещается в сторону образования цикла. Во втором случае смещение лактамов приводит к уменьшению доли *цикло*-димерных ассоциатов за счет образования смешанных ассоциатов *n*-мерного типа и, тем самым, к уменьшению энергии водородной связи мономеров. В этом случае П-Д равновесие смещается в сторону образования полимера.

Нами были рассмотрены случаи, где была показана роль межмолекулярного взаимодействия при протекании реакций полимеризационного типа. Если учесть ряд работ Соколовой и Никитина [9], в которых отмечается влияние водородной связи на кинетику полимеризации ненасыщенных N-фенилметакриламидов, то можно заключить, что все описанные явления имеют общий характер, обусловленный существованием межмолекулярного взаимодействия, и требуют дальнейших изучений.

Выводы

Рассмотрено влияние межмолекулярного взаимодействия на протекание реакций полимеризации циклических амидов. Показано, что существование водородной связи как бы уменьшает склонность к раскрытию кольца за счет энталпийной составляющей и увеличивает реакционную способность, вследствие энтропийной составляющей изменения изобарно-изотермического потенциала полимеризационного процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
23 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, Докл. АН СССР, **170**, 1364, 1966.
2. М. В. Шаблыгин, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед. **B11**, 493, 1969.
3. М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, Ж. прикл. спектроскопии, **3**, 271, 1965.
4. А. В. Иогансен, Докл. АН СССР, **164**, 610, 1965.
5. И. Е. Пауков, В. П. Колесов, С. М. Скуратов, Докл. АН СССР, **126**, 325, 1959; С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, С. М. Штегер, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **117**, 263, 1957.
6. В. П. Колесов, И. Е. Пауков, С. М. Скуратов, Э. А. Серегин, Докл. АН СССР, **128**, 130, 1959; А. А. Стрепихеев, В. П. Дерибицкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1966, стр. 190.
7. А. В. Волохина, Г. М. Кудрявцев, Н. В. Михайлов, О. П. Рокачевская, Высокомолек. соед., **5**, 206, 1963; А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., **A9**, 915, 1967.
8. Н. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин, А. В. Волохина. Высокомолек. соед., **5**, 1756, 1963.
9. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., **6**, 1150, 1964.