

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА
С ФЕНОЛО-СПИРТАМИ**

**Е. Э. Потапов, Б. С. Гришин, И. А. Туторский,
Б. А. Догадкин**

В связи с химической модификацией полиамидов фенолформальдегидными производными определенный интерес представляют работы, связанные с изучением механизма процессов, протекающих в данных системах.

В работах [1, 2] была показана возможность получения привитых со-полимеров фенольных новолаков и полиамида последовательной обработкой фенольных растворов полиамида параформом и сильной кислотой. Авторы полагают, что прививка фенолформальдегидных смол к полиамиду происходит путем взаимодействия метилольных групп, образующихся при конденсации фенола и формальдегида с амидными группами полиамида.

Нами рассмотрено взаимодействие метилолалкилфенолов с поликапролактамом (ПК). Реакцию проводили как в растворе, так и в твердой фазе путем пропитки ПК-пленок растворами фенолоспиртов.

В качестве общего растворителя для ПК и фенолформальдегидной смолы использовали *n*-крезол. Применили следующее соотношение реагирующих компонентов: *n*-крезол — 1 гмоль; смола на основе диметилол-*n*-крезола (ДМК) (15% свободных метилольных групп) — 0,05 гмоль; ПК — 0,05 гмоль; *n*-толуолсульфокислота (ПТСК) — 0,033 гмоль. Реакцию проводили при 140°. По окончании реакции полимер осаждали ацетоном, и продукт очищали от непрореагировавшей смолы экстракцией горячим ацетоном. Найдено, что содержание связанного азота в ПК уменьшается с увеличением времени реакции. Так, если в исходном ПК содержание связанного азота составляет 12,4%, то в ПК, модифицированном путем прогрева смеси указанного выше состава в течение 1 и 2 час. при 140°, содержание связанного азота составляет 10,0%. В ИК-спектрах полученных продуктов появляются новые полосы поглощения с частотами 1016 и 1036 см⁻¹. Согласно литературным данным [3], они обусловлены деформационными колебаниями 2,4-, 1,2,4-замещенных ароматических соединений. Новая полоса поглощения появляется в области 820 см⁻¹, которую можно отнести к внеплоскостным деформационным колебаниям СН-групп бензольного ядра. Появление в ИК-спектрах ПК, модифицированного смолой на основе ДМК, полос поглощения, относящихся к ди- и три-замещенным ароматическим производным, указывает на то, что в рассматриваемой системе фенолоспирт как бифункциональное соединение участвует в реакциях как с ПК, так и *n*-крезолом.

Для исключения влияния растворителя на взаимодействие между ПК и фенолформальдегидной смолой использовали метод пропитки ПК-пленок спиртовыми растворами фенолоспиртов.

Капроновую пленку ПК-4 толщиной около 0,05 мм экстрагировали горячим спиртом и высушивали. В качестве катализатора применяли моногидрат *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК) марки х.ч. В качестве фенолоспиртов использовали диметилол-*n*-трет.бутилфенол (ДМТБФ), ДМК, диметилол-*n*-фенилкрезол (ДМФК). Из пленки вырезали образцы в виде прямоугольников весом 30—50 мг, которые взвешивали и помещали в колбы с притертymi пробками с 20—40% спиртовыми растворами ДМФ или спиртовыми растворами ДМФ, содержащими катализатор ПТСК, взятый в количестве 8% по отношению к ДМФ. Пропитку пленок проводили в течение 2—4 суток как при комнатной, так и при повышенной температуре (40—50°). После пропитки избыток раствора удаляли с поверхности пленки и высушивали до постоянного веса. Пленки помещали в ампулы и прогревали в термостате различное время при постоянной температуре. Затем пленки извлекали из ампул и экстрагировали горячим спиртом. По окончании экстракции пленки высушивали до постоянного веса, определяли растворимость, набухание в муравьиной кислоте, снимали УФ-спектры. Каждая экспериментальная точка представляла собой среднее арифметическое из пяти параллельных опытов.

Данные по кинетике связывания ДМТБФ полиамидом при 140° приведены на рис. 1 (кривая 1). Установлено, что взаимодействие ДМТБФ с ПК становится заметным, начиная со 120°; с ростом температуры скорость его увеличивается. Использование в качестве катализатора ПТСК приводит к значительному увеличению скорости взаимодействия ДМТБФ с ПК (рис. 1, кривая 2) и к структурированию ПК. Как видно из приве-

денных данных, связывание ДМТБФ полиамидом протекает достаточно быстро. В первые 10–20 мин. при 140° с ПК реагирует 20% введенного ДМТБФ, а в присутствии ПТСК — 50%. Тот факт, что с увеличением времени прогрева количество связанного ДМТБФ возрастает лишь в незначительной степени, можно объяснить образованием в данных температурных условиях хинометидов [4], а также смолообразованием, приводящим к уменьшению концентрации метилольных групп. Использование метода пропитки позволило нам исследовать нерастворимые продукты

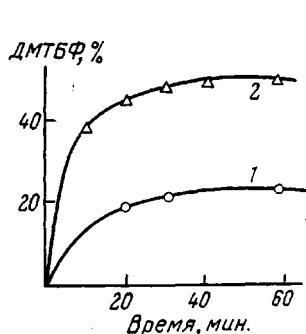


Рис. 1. Взаимодействие ДМТБФ с поликаапролактом без ПТСК (1) и в присутствии ПТСК (8% от ДМТБФ) (2)

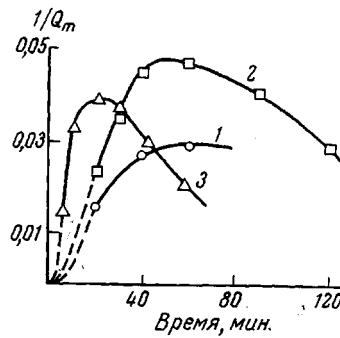


Рис. 2. Набухание пленок ПК, структурированных ДМТБФ в присутствии ПТСК: 1 — 130; 2 — 140; 3 — 160°

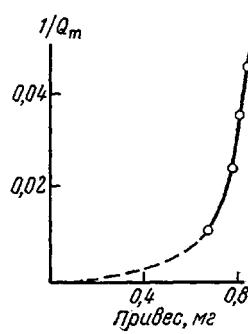


Рис. 3. Кинетика набухания пленок ПК в структурировании ПК присутствии ПТСК: 1 — 130; 2 — 140; 3 — 160°

взаимодействия ДМТБФ с ПК путем изучения набухания модифицированных образцов ПК пленки в муравьиной кислоте. Анализ полученных данных (рис. 2) показывает, что взаимодействие ДМТБФ с ПК протекает достаточно быстро и что наряду с процессами структурирования в ПК, происходит четко выраженная деструкция, что особенно заметно при 140°. Оптимальной температурой, обеспечивающей максимальное структурирование, является 140°. Из зависимости $(1/Q_m)_f$ — абсолютный привес видно (рис. 3), что взаимодействие ДМТБФ с ПК в присутствии ПТСК проходит в два этапа: присоединение ДМТБФ к ПК с образованием реакционноспособных подвесков и непосредственное структурирование, протекающее с большой скоростью. Характер взаимодействия ДМК и ДМФК с ПК в присутствии ПТСК такой же, как и в случае ДМТБФ. Структурирование ПК происходит или за счет взаимодействия реакционноспособных подвесков между собой, или за счет их взаимодействия с амидной группой ПК, протонированной ПТСК.

Выводы

1. Показано, что взаимодействие фенольных новолаков и полиамида в системе полиамид — фенол — формальдегид протекает через стадию образования фенолоспиртов.

2. В интервале температур 130—160° в присутствии *n*-толуолсульфонкислоты взаимодействие фенолоспиртов с полиамидом приводит к его структурированию.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ravve, C. W. Tittel, J. Polymer Sci., 2, A-1, 2533, 1966.
2. J. Karako, Bull. Akad. polon. sci. Sec. Chemie, 16, № 1, 1968.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. K. Hultsch, Ber. Dtsch. chem. Ges., 74, 898, 1941.