

УДК 541.64 : 547.466.1

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ С ЛАКТОНАМИ

Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская,
Б. А. Розенберг, В. В. Коршак

Приведены результаты исследований, показывающие, что образование полиамидоэфиров при сополимеризации ϵ -капролактама и ϵ -капролактона сопровождается обменными реакциями между макромолекулами с разрывом как сложноэфирных, так и амидных связей. Для доказательства обменных процессов при сополимеризации лактама с лактоном изучены различные варианты реакций, возможных в данной системе реагирующих веществ: взаимодействие ϵ -капролактама с поликапронатом, ϵ -капролактона с поликарбонатом и обменное взаимодействие поликарбоната с поликапронатом и показана возможность получения полиамидоэфиров при проведении этих реакций.

Сополимеризация двух различных по химической природе циклических мономеров — лактамов и лактонов, протекающая с размыканием циклов, является сравнительно новым методом синтеза полиамидоэфиров [1—3]. При изучении основных закономерностей реакции сополимеризации ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном в присутствии триизобутилалюминия было впервые указано на возможность протекания обменных реакций в этом процессе [2]. Однако прямых доказательств протекания этих реакций в указанной работе не приведено.

Наличие обменных реакций и их большая роль в поликонденсационных процессах показаны в [4]. Проведенные систематические исследования показали, что макромолекулы гетероцепочного полимера активно реагируют с функциональными группами как исходных мономеров, так и самих макромолекул. Так, было установлено, что полиамидоэфиры могут образовываться как в результате обменного взаимодействия двух гомополимеров — полиэфира и полиамида [5, 6], так и в результате аминолиза полиэфиров [7]. Однако все эти реакции протекают в довольно жестких условиях. Несколько позже Ениколоян [8] показал, что обменные реакции протекают и при полимеризации в тех случаях, когда происходит образование гетероциклических полимеров. Это экспериментально установлено при полимеризации кислородсодержащих циклов (триоксана), формальдегида и других соединений и показано, что наличие обменных реакций может играть решающую роль в кинетике процессов полимеризации, в МВР, а также открывает новые пути синтеза блок- и привитых сополимеров [9].

Можно полагать, что и при сополимеризации лактамов с лактонами, протекающей в относительно мягких условиях, важное место в формировании макромолекул, а следовательно и свойств сополимеров, занимают реакции обменного взаимодействия между растущими макромолекулами. Изучению этого вопроса посвящена данная работа.

Результаты и их обсуждение

Для доказательства наличия обменных реакций в процессе сополимеризации ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном мы изучали различные варианты реакций, возможных в данной системе реагирующих веществ: взаимодействие ϵ -капролактама с поликапронатом, ϵ -капролактона с по-

Условия получения и некоторые свойства полиамидоэфиров
 (150° (опыт 6—180°), весовое соотношение исходные реагенты : растворитель = 1 : 8 (опыты 4—6) и 1 : 15 (опыт 7))

Опыт, №	Исходный состав, мол. %		Условия реакции (растворитель, продолжительность, количество катализатора)	Выход продуктов реакции, вес. %	Фракции *	Выход фракций, вес. %	Состав фракций, мол. % **		$\eta_{\text{пр.}}$, дл./г	Tпл, °C
	амидный компонент	эфирный компонент					амидные звенья	эфирные звенья		
1	ε-Капролактам (50)	ε-Капролактон (50)	Без растворителя, 3 часа, 1 мол. %	97,0	а б в	0 97 0	— 50 —	— 50 —	1,34	105
2	ε-Капролактам (50)	Поликаpronат (50)	Без растворителя, 7 час., 1 мол. %	96,4	а б в	0 96,4 0	— 49 —	— 51 —	1,03	120
3	То же (80)	То же (20)	Без растворителя, 9 час., 1 мол. %	81,0	а б в	0 81 0	— 74 —	— 26 —	0,98	168
4	» (50)	» (50)	N-Метилкапролактам, 9 час., 5 мол. %	91,2	а б в	0 91,2 0	— 45 —	— 55 —	0,52	117
5	Поликапроамид (20)	ε-Капролактон (80)	Диметилсульфоксид, 6 час., 8,5 мол. %	54,0	а б в	9,3 4,7 40,0	0 12,6 45,5	100 87,4 54,5	— — 0,95	63 196 216
6	То же (50)	То же (50)	N-Метилкапролактам, 30 час., 7,5 мол. %	79,0	а б в	5,0 20,7 53,3	0 31,5 78,0	100 68,5 22,0	— — 0,74	63 — 220
7	Поликапроамид (50)	Поликаpronат (50)	Диметилсульфоксид, 20 час., 8,5 мол. %	88,5	а б в	21,3 5,2 62,0	8,2 57,4 67,8	91,8 42,6 32,2	— — —	62 — 214

* а — растворимая в бензоле, б — метаноле, в — нерастворимая.

** Определяли по содержанию азота.

*** В трикрезоле при 20° 0,5%-ного раствора.

ликапроамидом и обменное взаимодействие поликапроамида с поликапронатом. Во всех перечисленных случаях наблюдалось образование сополимеров (таблица).

Реакцию ϵ -капролактама с поликапронатом проводили как в расплаве исходных реагентов, так и в растворе в N-метилкапролактаме. При проведении процесса в расплаве реакционная смесь по мере протекания реакции превращалась в гомогенную систему. В этом случае так же, как

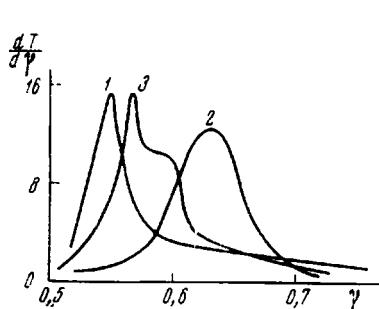


Рис. 1

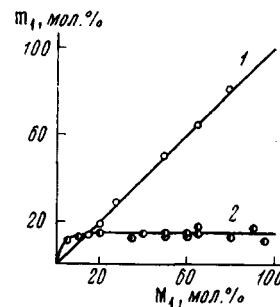


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые турбодиметрического титрования поликапроамида (1), сополимера, полученного при взаимодействии ϵ -капролактона с поликапроамидом (2), и механической смеси (1:1) этих полимеров (3) (γ -объемная доля осадителя, T – мутность)

Рис. 2. Изменение состава сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров в равновесном (1) и неравновесном состояниях процесса (2). M_1 и m_1 – содержание ϵ -капролактама в исходной смеси и в сополимере соответственно

при совместной сополимеризации ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном, практически с количественным выходом выделены сополимеры, полностью растворимые в горячем метаноле. Отметим, что ни поликапроамид, ни поликапронат в метаноле при нагревании нерастворимы.

Из приведенных в таблице результатов видно, что при проведении реакции ϵ -капролактона с поликапроамидом из реакционной среды выделено небольшое количество гомополимера лактона и две фракции сополимеров: растворимая в метаноле с малым содержанием амидных звеньев и нерастворимая в метаноле с большим содержанием амидных звеньев в сополимере. Нерастворимая в метаноле фракция, образующаяся за счет обменных реакций, как правило, составляет основную часть продукта реакции и по данным турбодиметрического титрования представляет собой практически однородный сополимер, а не смесь сополимера с исходным поликапроамидом (рис. 1).

Образование сополимеров наблюдается и в случае обменного взаимодействия поликапроамида и поликапроната. В этом случае из реакционной среды были выделены три фракции сополимеров, различающиеся между собой по растворимости и по составу.

Следует отметить, что при проведении вышеупомянутых реакций в условиях, приведенных в таблице, но в отсутствие катализатора, удалось выделить лишь исходные гомополимеры, т. е. обменные реакции без катализатора практически не имеют места.

Таким образом, можно считать установленным, что в процессе сополимеризации ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном, кроме обычных элементарных актов (инициирования, роста и обрыва цепи), присущих любой сополимеризующейся системе, протекают и обменные реакции.

Образование сополимеров (полиамидоэфиров) при проведении реакции ϵ -капролактама с поликапронатом и ϵ -капролактона с поликапроамидом свидетельствует о том, что обменные реакции в процессе сополимериза-

ции лактама с лактоном могут протекать как при атаке амидной группы на сложноэфирную, так и при атаке сложноэфирной группы на амидную группу, находящиеся в полимерных цепях. Сравнивая протекание этих двух типов обменных реакций (протекающих с разрывом соответственно сложноэфирной или амидной связи) при равномольном соотношении в реакционной системе амидного и эфирного компонентов, можно видеть, что второй тип обменной реакции приводит к образованию сополимеров с

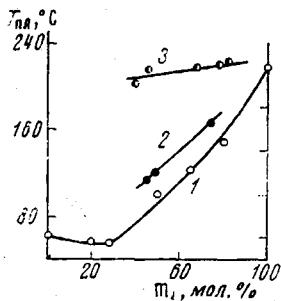


Рис. 3

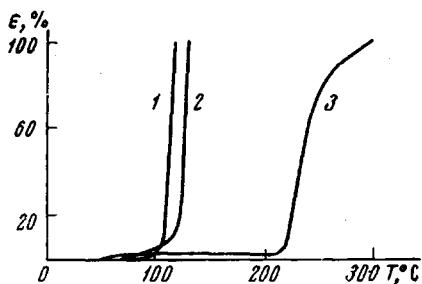


Рис. 4

Рис. 3. Изменение температуры плавления полиамидоэфиров в зависимости от их состава и способа получения. Полиамидоэфиры получены при сополимеризации мономеров (1), при взаимодействии ϵ -капролактама с поликаапронатом (2) и при взаимодействии ϵ -капролактона с поликаапронатом (3)

Рис. 4. Термомеханические кривые полиамидоэфиров. Номера кривых соответствуют кривым рис. 3. Соотношение амидных и эфирных звеньев во всех сополимерах $\sim 1:1$

меньшим выходом по сравнению с первым, причем состав сополимеров сильно отличается от состава исходной смеси. Отсюда вполне вероятно предположить, что скорость обменных реакций за счет разрыва амидных связей под действием эфирных групп меньше, чем скорость разрыва сложноэфирных связей под действием амидных групп.

Вероятно, обменные реакции при сополимеризации лактамов с лактонами проявляются уже при небольших степенях завершенности реакции. Очевидно, этим можно объяснить, что попытки расчета констант сополимеризации для ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном при помощи классического уравнения Майо — Льюиса [10] приводят к неопределенным результатам. При исследовании зависимости состава сополимера от состава исходной смеси для системы ϵ -капролактам — ϵ -капролактон при небольшой степени завершенности реакции нами обнаружено, что состав сополимера практически не зависит от состава реакционной смеси (рис. 2), при этом образующиеся сополимеры сильно обогащены эфирными звеньями. Ениколопян с сотр. [11] предложили уравнение, описывающее состав сополимера с учетом обменных реакций в процессе сополимеризации, из которого видно, что обменные реакции могут оказывать существенное влияние на состав сополимера. К сожалению, решение этого уравнения из-за многих неизвестных параметров в нашем случае является затруднительным. Следует отметить, что, когда при сополимеризации лактама с лактоном в системе достигается равновесное состояние, соответствующее максимальной степени завершенности реакции, состав образующихся сополимеров соответствует составу исходной смеси.

Интересно сопоставить некоторые физические свойства сополимеров, полученных с помощью обменных реакций, со свойствами сополимеров, полученных сополимеризацией мономеров.

Из результатов, приведенных на рис. 3 и 4, видно, что сополимеры, имеющие одинаковый состав, но полученные различными путями, имеют сильно различающиеся температуры плавления. Так, температуры плавле-

ния сополимеров, полученных при полимеризации лактама в присутствии полиэфира (кривая 2) и при полимеризации лактона в присутствии полiamида (кривая 3), превышают температуру плавления сополимеров того же состава, но синтезированных из смеси мономеров (кривая 1), на 15–20 и 70–100° соответственно. Такое различие в температурах плавления сополимеров при одинаковом их составе, несомненно, свидетельствует о различном строении этих продуктов. Сополимеры, полученные при сополимеризации мономеров, характеризуются статистическим распределением амидных и эфирных звеньев в макромолекулах. Как видно из рис. 5, зависимость температуры плавления сополимеров от их состава подчиняется уравнению Флори [12]

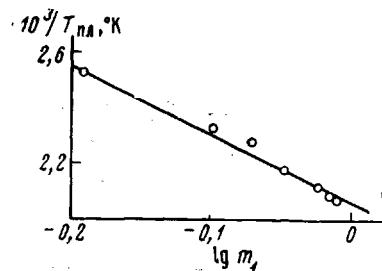


Рис. 5. Зависимость температуры плавления полiamидоэфиров, полученных сополимеризацией мономеров, от мольной доли амидных звеньев в сополимере

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления сополимера, T_0 — температура плавления поликарбамида, R — газовая постоянная, ΔH — теплота плавления 1 моля звеньев поликарбамида, m_1 — мольная доля амидных звеньев в сополимере. Величина ΔH , определенная из данных, приведенных на рис. 5, составляет 1860 кал/моль и $\Delta S = \Delta H/T_0 = -8,6$ кал/моль·град (ΔS — изменение энтропии при плавлении 1 моля звеньев поликарбамида). Интересно отметить, что величина ΔS в расчете на одну связь, равная 1,44 кал/моль·град, по порядку величины совпадает со значением R , что является характерным для многих полимеров [13].

Более высокие температуры плавления сополимеров, полученных с помощью обменных реакций, свидетельствуют о более упорядоченной структуре этих сополимеров, что возможно в случае блочного строения таких сополимеров. Так как обменная реакция с разрывом амидной связи макромолекулы относительно затруднена по сравнению с обменной реакцией с разрывом сложноэфирной связи, как было указано выше, то при взаимодействии лактона с полiamидом происходит, вероятно, разрыв лишь небольшого числа амидных связей макромолекулы, что приводит к образованию сополимеров, содержащих относительно большие полiamидные блоки. Этим обстоятельством можно объяснить тот факт, что полученные в этом случае сополимеры нерастворимы в метаноле и имеют наиболее высокие температуры плавления.

Обменные реакции, протекающие с разрывом сложноэфирной связи, осуществляются значительно легче. Поэтому можно предположить, что вследствие интенсивных обменных реакций происходит разрыв значительно большего числа эфирных связей исходного полиэфира, и, следовательно, сополимеры, образующиеся при полимеризации лактама в присутствии полиэфира, по-видимому, содержат сравнительно небольшие полиефирные и полiamидные блоки. Этим обусловлена растворимость упомянутых сополимеров в метаноле и более низкие температуры плавления по сравнению с сополимерами, полученными при полимеризации лактона в присутствии полiamида.

Следует отметить, что сополимеры, синтезированные различными способами и отличающиеся по температурам плавления, получены на различных стадиях процесса обменного взаимодействия. Так, сополимеры с наиболее высокой температурой плавления (полимеризация ϵ -капролактона в присутствии поликарбамида) получены в течение промежутка времени, за который успевает образоваться структура сополимера, характеризующаяся наличием больших полiamидных блоков (таблица). Однако при дальней-

шем увеличении продолжительности процесса обменные реакции должны приводить к уменьшению размеров блоков в макромолекулах и в пределе может быть достигнуто статистическое распределение звеньев, аналогичное структуре сополимера, полученного при сополимеризации лактама с лактоном.

Обменные реакции между поликапроамидом и поликаpronатом приводят к образованию сополимеров, аналогичных по свойствам сополимерам, полученным при сополимеризации ϵ -капролактона в присутствии полиамида.

Интересный факт был обнаружен при сравнении плотностей полиамидоэфиров, полученных различными методами, и исходных гомополимеров. Полиамидоэфиры равномольного состава располагаются по удельным весам в следующий ряд: сополимер, полученный при сополимеризации лактама с лактоном ($1,135 \text{ г}/\text{см}^3$); сополимер, полученный при полимеризации лактама в присутствии полиэфира ($1,137 \text{ г}/\text{см}^3$); сополимер, полученный при полимеризации лактона в присутствии полиамида ($1,218 \text{ г}/\text{см}^3$). Расположение сополимеров по удельным весам в такой последовательности согласуется с представлениями об увеличении степени упорядоченности упомянутых сополимеров и их температур плавления. Однако несколько неожиданным явилось то обстоятельство, что удельный вес сополимера, полученного при полимеризации лактона в присутствии полиамида, оказался выше удельного веса исходного полиамида ($1,149 \text{ г}/\text{см}^3$). Этот факт может свидетельствовать, вероятно, о различии в кристаллической решетке поликапроамида и упомянутого полиамидоэфира.

Обменные реакции с разрывом по сложноэфирной связи проверены при полимеризации ϵ -капролактама не только в присутствии алифатических, но и в присутствии ароматических полиэфиров. Так, нами получены полиамидоэфиры при полимеризации ϵ -капролактама в присутствии полиарилатов на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина, терефталевой кислоты и флуорена, а также на основе изофталевой кислоты и диана. В этом случае продукты реакции представляют собой две фракции сополимеров, одна из которых растворима в метаноле, другая — нерастворима, причем растворимая в метаноле фракция составляет основную часть продукта. Принадлежность обеих фракций сополимеров к классу полиамидоэфиров подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В заключение следует отметить, что использование обменного взаимодействия при сополимеризации гетероциклических соединений открывает новые пути синтеза полиамидоэфиров самого различного состава и, следовательно, с различными свойствами. Так, помимо сополимеризации лактама с лактоном, приводящей к образованию полиамидоэфиров, оказывается возможным осуществлять синтез полиамидоэфиров и при взаимодействии лактама с полиэфиром, а также при взаимодействии лактона с полиамидом. При этом свойства получаемых сополимеров в значительной мере зависят от метода их получения и определяются структурой образующихся макромолекул.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Синтез и очистка ϵ -капролактама, ϵ -капролактона, триизобутилалюминия (катализатор), поликапроамида (η_{sp} 1,78 $\text{дЛ}/\text{г}$) и поликаpronата (η_{sp} 0,98 $\text{дЛ}/\text{г}$) описаны в [2].

N-Метилкапролактам с т. кип. 70–71°/1 *тор*, n_D^{25} 1,4820 (лит. данные: т. кип. 110–112°/10 *тор*, n_D^{25} 1,4828 [14]) получали термической изомеризацией О-метилкапролактама [16]. О-Метилкапролактам с т. кип. 51°/11 *тор*, n_D^{25} 1,4600 (лит. данные: т. кип. 65–67°/24 *тор*, n_D^{25} 1,4610 [17]) получали из ϵ -капролактама и диметилсульфата [15].

Диметилсульфоксид сушили кипячением над гидридом кальция в течение 4 час. и перегоняли над свежей порцией гидрида кальция при 65°/7 *тор*.

Сополимеризацию ϵ -капролактама с ϵ -капролактоном и полимеризацию ϵ -капролактама в присутствии поликаpronата проводили в расплаве по методике [2].

Полимеризацию ϵ -капролактона в присутствии поликапроамида проводили следующим образом.

В ампулу загружали 1,0 г поликароамида в виде мелко измельченной стружки, 4 г ϵ -капролактона и 40 мл диметилсульфоксида. Ампулу попеременно трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего реакционную смесь нагревали до 150° и выдерживали при этой температуре 1 час (до полного растворения поликапроамида). Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, ампулу вакуумировали и вводили при помощи шприца 0,94 мл триизобутилалюминия, после чего ампулу запаивали. Реакционную смесь нагревали до 150° и при этой температуре выдерживали в течение 6 час. Выход реакционной массы, определенный после высаживания раствора в серный эфир и высушивания при 100° в течение 3 суток, составлял 2,7 г (54% от теоретич.). Разделение реакционного продукта на фракции производили путем его последовательной обработки бензolem и метанолом при кипении в течение 3 час. с последующим упариванием фильтратов.

Полимеризацию ϵ -капролактама в присутствии поликароната осуществляли в растворе в N-метилкапролактаме по методике, аналогичной приведенной выше.

Обменную реакцию между поликароамидом и поликаронатом проводили аналогично. Однако при нагревании исходных гомополимеров в растворе в диметилсульфоксиде при 150° в течение 1–2 час. не удалось добиться их полного растворения. Исходная реакционная масса была получена в виде мелких гелеобразных частиц, полное растворение которых происходило лишь по мере протекания реакции.

Турбидиметрическое титрование образцов проводили на универсальном фотометре ФМ. Удельные веса исходных гомополимеров и синтезированных сополимеров определяли методом градиентных труб.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., **Б9**, 395, 1967.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. Б. Данилевская, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 637.
3. Н. Комото, Makromolek. Chem., **115**, 33, 1968.
4. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 486.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, **147**, 1365, 1962.
6. М. М. Тепляков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 334.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. Ф. Петрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 217.
8. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., **58**, 1301, 1962.
9. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, **35**, 714, 1966.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
11. О. А. Плечова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **166**, 905, 1966.
12. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., **51**, 848, 1955.
13. L. Mandelkern, Chem. Revs., **56**, 903, 1956.
14. Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 305.
15. R. Benson, T. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2115, 1948.