

УДК 541(64+24):547.298

**АМИДЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
ПОЛИКАПРОАМИДА**

Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников, Ю. С. Пайкаев

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование конденсационного равновесия в системе ПКА – вода – амид при 255° в интервале концентраций воды 0,2–1 вес.% и регуляторов 1–2 мол.%. Получены соотношения для расчета степени полимеризации равновесного ПКА в зависимости от концентрации воды и амидных регуляторов, введенных в мономер перед полимеризацией, и проведена экспериментальная проверка применимости этих соотношений.

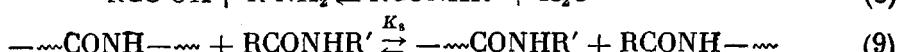
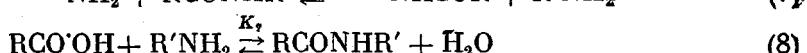
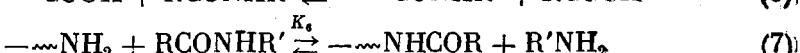
В работе [1] на основе теоретического анализа равновесной системы поликаапропамид (ПКА) – вода – регулятор молекулярного веса было показано, что наиболее сильным регулирующим действием обладают амиды (соли аминов и карбоновых кислот), а зависимость степени полимеризации \bar{P} равновесного ПКА от концентрации воды и регулятора (для случая, когда кислота и амин образуют равнопрочные связи с концевыми группами ПКА) имеет вид

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{\frac{K}{[H_2O]_p}} + \left(1 - \frac{\sqrt{K[H_2O]_p}}{K_1 + \sqrt{K[H_2O]_p}}\right) [RCONHR']_0},$$

где K – константа амидного равновесия внутрицепенных амидных групп ПКА, K_1 – константа амидного равновесия амидной связи, образованной концевыми группами макромолекул и регулятором, $[H_2O]_p$ и $[RCONHR']_0$ – равновесная концентрация воды и начальная концентрация регулятора соответственно.

Как показало экспериментальное исследование равновесия в системе ПКА – вода – карбоновая кислота [2] и ПКА – вода – амин [3], образование равнопрочных концевых связей возможно лишь при использовании смесей карбоновых кислот с сильноосновными аминами. В практике же модификации ПКА наиболее часто применяют амиды на основе малоосновных ароматических аминов [4–6], степень взаимодействия которых с ПКА значительно меньше, чем карбоновых кислот. Поэтому представлялось целесообразным рассмотреть этот более общий случай и получить экспериментальное подтверждение возможности расчета \bar{P} равновесных ПКА, полученных в присутствии амидов (солей аминов) различного строения.

Равновесная система ПКА – вода – амид в общем случае может быть представлена следующей совокупностью обратимых реакций, приводящих к изменению числа цепей в системе:



Однако при выводе соотношений между \bar{P} равновесного ПКА и количеством регулятора молекулярного веса и воды в системе нет необходимости рассматривать все девять указанных реакций, так как \bar{P} зависит только от полноты блокировки концевых групп макромолекул кислотой и амином, а не от пути достижения конечного эффекта (прямая блокировка концевых групп по реакции (2) и (3), (6) и (7) или взаимодействия амидных групп ПКА с регулятором — реакции (4), (5), (9)). Кроме того, из-за практически полного связывания карбоновых кислот ПКА [2] концентрация амида в равновесной смеси должна быть пренебрежимо мала и, следовательно, реакции (6) — (9) сколько-нибудь заметного влияния на \bar{P} полимера оказывать не могут.

С этой точки зрения действие амида и соответствующей ему соли должно быть совершенно идентично. Исключения из этого правила будут иметь место тогда, когда вводимый в расплав ПКА кинетически устойчив, т. е. с трудом подвергается реакциям гидролиза, аминолиза, ацидолиза и амидолиза. В этом случае регулирующее действие амида должно быть существенно меньше действия соли.

С учетом сказанного зависимость \bar{P} равновесного ПКА от количества введенного амида (соли амина) и равновесной концентрации воды в системе может быть получена следующим образом.

Пусть $[\sim \text{COOH}]_p$, $[\sim \text{NH}_2]_p$, $[\sim \text{CONHR}']_p$ и $[\sim \text{NHCOR}]_p$ — равновесные концентрации концевых групп макромолекул ПКА разного вида, тогда концентрация макромолекул (число цепей) равна

$$n = \frac{[\sim \text{COOH}]_p + [\sim \text{NH}_2]_p + [\sim \text{NHCOR}]_p + [\sim \text{CONHR}']_p}{2} \quad (\text{I})$$

При условии, что $[\text{RCOOH}]_p \approx 0$, а доля несвязанного амина в равновесии равна α , можно записать

$$[\sim \text{NHCOR}]_p = [\text{RCOOH}]_0 = [\text{RCONHR}']_0 \quad (\text{II})$$

$$[\sim \text{CONHR}']_p = (1-\alpha)[\text{RNH}_2]_0 = (1-\alpha)[\text{RCONHR}']_0 \quad (\text{III})$$

$$\begin{aligned} [\sim \text{NH}_2]_p &= [\sim \text{COOH}]_p - [\text{RCONHR}']_0 + (1-\alpha)[\text{RCONHR}']_0 = \\ &= [\text{COOH}]_p - \alpha[\text{RCONHR}']_0 \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

Подстановка выражений (II) — (IV) в соотношение (I) приводит к выражению

$$n = [\sim \text{COOH}]_p + (1-\alpha)[\text{RCONHR}']_0 \quad (\text{V})$$

Если концентрация цепей выражена в молях на осново-моль, то

$$\bar{P} = \frac{1}{n} = \frac{1}{[\sim \text{COOH}]_p + (1-\alpha)[\text{RCONHR}']_0} \quad (\text{VI})$$

Равновесная концентрация карбоксильных групп может быть рассчитана из условий равновесия (1) с учетом выражения (IV)

$$[\sim \text{COOH}]_p = \frac{\alpha K [\text{RCONHR}']_0 + \sqrt{\alpha^2 K^2 [\text{RCONHR}']_0^2 + 4K[\text{H}_2\text{O}]_p}}{2K} \quad (\text{VII})$$

Подстановка уравнения (VII) в соотношение (VI) дает окончательное выражение

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha^2 [\text{RCONHR}']_0^2}{4} + \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K} + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) [\text{RCONHR}']_0}} \quad (\text{VIII})$$

Аналогичным образом можно получить выражение для \bar{P} в случае неэквивалентных количеств карбоновой кислоты и амина произвольной основности

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{[\text{RCOOH}]_0 - (1-\alpha)[\text{R}'\text{NH}_2]_0}{2} \right]^2 + \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}} + \frac{[\text{RCOOH}]_0 + (1-\alpha)[\text{R}'\text{NH}_2]_0}{2}} \quad (\text{IX})$$

Использование уравнений (VIII) и (IX) предполагает знание зависимости $(1-\alpha)$ от основности амина и условий проведения реакции (температура, концентрация воды и регулятора).

Как следует из данных, приведенных в работе [3], в области температур 235—270°, концентрации воды 0,2—1,5 вес.% и концентрации амина 0,5—2 мол.% изменение $(1-\alpha)$ происходит в довольно узких пределах и

Таблица 1

Значение констант равновесия реакций (1), (3) и (5) в интервале концентраций регулятора $[\text{Рег}]_0 = 1—2$ мол.%, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,2—1$ вес.%, температура 255° (поликонденсация и амидолиз)

Регулятор	K		K_2		K_4	
	поликонденсация	амидолиз	поликонденсация	амидолиз	поликонденсация	амидолиз
Анилин *	475	—	5,0	—	95	—
Анилин + уксусная кислота	479	490	4,9	4,4	98	111
Ацетанилид	490	469	4,6	4,5	106	104
Анилин + бензойная кислота	476	508	4,9	5,1	97	100
Бензанилид	479	470	4,5	4,6	105	102
Бензолсульфокислый анилин	480	481	4,8	4,8	100	100

* Значения K , K_2 и K_4 для анилина взяты из работы [3].

может быть представлено кривой, показанной на рис. 1. Значения $(1-\alpha)$ для анилина ($pK_a=4,58$), полученные в настоящей работе, находятся в пределах 0,52—0,57.

С целью экспериментальной проверки применимости соотношения (VIII) для расчета \bar{P} равновесного ПКА было исследовано конденсационное равновесие в системе ПКА — вода в присутствии жирного (*n*-бутилацетамида), жирноароматического (ацетанилида), ароматического (бензанилида) карбамидов и соответствующих им солей, а также ароматических сульфамидов (бензолсульфанилид и *n*-толуолсульфанилид) и бензолсульфокислой соли анилина.

Были поставлены две серии опытов. В первой капролактам полимеризовали при 255° в присутствии различных концентраций воды и амидных регуляторов в течение времени, достаточного для установления амидного равновесия [7]; во второй проводили реакцию ПКА, полученного в присутствии 1 вес.% воды, с некоторыми из перечисленных амидов и солей аминов. Время установления равновесия в последней серии опытов было принято равным 15 час. [3]. Постоянство значений констант равновесия реакций (1), (3) и (5), рассчитанных из указанных серий опытов (табл. 1), и их хорошее соответствие с величинами, полученными ранее [3], подтверждают равновесный характер синтезированных ПКА.

В полном соответствии с развитыми выше представлениями при переходе от *n*-бутилацетамида и уксуснокислого бутиламина к производным малоосновного анилина эквимольное соотношение между амино- и карбоксильными группами ПКА нарушается, а экспериментально определенная

Таблица 2

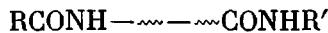
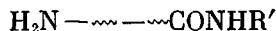
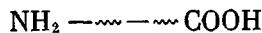
Влияние природы амидного регулятора на свойства равновесного ПКА при 25°

Регулятор	[Per] ₀ ·10 ³	[H ₂ O] ₀ ·10 ³	[COOH] _p ·10 ³	[NH ₂] _p ·10 ³	$\frac{[COOH]_p}{[NH_2]_p} -$	$\Delta c = \alpha [RCONHR']$	$\eta_{\text{отн}} \text{ в H}_2\text{SO}_4$	\bar{P} по $\eta_{\text{отн}}$	\bar{P} по уравнениям (XIV) и (XVI)
	моль/осново-моль								
Вода	--	60,70	10,09	10,35	—	—	1,99	99	—
Бутиламин + уксусная кислота	11,72 11,80	54,70 10,90	10,90 10,90	—	—	—	1,46	46	44
n-Бутилацетамид	11,54	54,10	9,83	9,77	—	—	1,52	52	47
Анилин + уксусная кислота	11,72 11,73	60,20 14,00	14,00 8,50	5,50	5,52	1,52	52	49	49
Ацетанилид	11,12	64,50	13,60	7,81	5,79	5,23	1,55	55	53
Анилин + бензойная кислота	11,70 11,11	59,20 13,92	8,75	5,17	5,41	1,54	54	50	50
Бензанилид	11,12	63,70	13,51	8,15	5,36	5,41	1,56	56	52
Бензолсульфокислый анилин	11,10	58,90	13,70	8,45	5,25	5,40	1,53	53	51
Бензолсульфоанилид	11,12	67,70	10,76	11,00	—	—	1,99	99	—
n-Толуолсульфоанилид	5,6	60,20	10,03	9,90	—	—	2,01	101	—

разность между ними хорошо согласуется с величиной, рассчитанной из соотношения: $\Delta c = \alpha [RCONHR']_0$ (табл. 2). Исключение составляют сульфамиды, для которых, как и для производных бутиламина, Δc практически равна нулю. Однако в присутствии первых получаются полимеры, имеющие значительно более высокие относительные вязкости в H_2SO_4 , которые по абсолютной величине не отличаются от таковых для ПКА, синтезированных только в присутствии воды. Таким образом, можно считать, что в отличие от карбамидов сульфамиды в расплаве ПКА кинетически вполне устойчивы и не являются регуляторами молекулярного веса.

ИК-спектроскопическое исследование спиртовых экстрактов ПКА (рис. 2, 3) подтвердило наличие в них полос поглощения, характерных для связи $-SO_2-N$ (1160 и 1330 cm^{-1}) [8]. Из сопоставления величин пропускания при частоте 1160 cm^{-1} для смеси капролактам — бензолсульфоанилид и спиртового экстракта следует, что сульфамид экстрагируется из ПКА на ~ 90 – 96% .

Поскольку в присутствии амидов и солей аминов образуются макромолекулы четырех типов



расчет среднечисленной степени полимеризации равновесного полимера только на основе данных о количестве легко определяемых амино- и карбоксильных групп не представляется возможным. Поэтому для расчета \bar{P} мы воспользовались известным соотношением [9]

$$\bar{P} = 100(\eta_{\text{отн}} - 1) \quad (X)$$

($\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость раствора ПКА в конц. H_2SO_4 при 20° и концентрации полимера $1 \text{ г}/\text{дл}$ растворителя) и выражением, которое вытекает из уравнения (VI) при условии, что $[\text{---COOH}]_p = [\text{---NH}_2]_p + \alpha[\text{RCONHR}']_0$.

$$\bar{P} = \frac{1}{[\text{RCONHR}']_0 + [\text{---NH}_2]_p} \quad (\text{XI})$$

Из табл. 2 видно, что обе величины достаточно хорошо согласуются между собой, но значения, рассчитанные из относительных вязкостей, оказываются систематически на 4–9% более высокими.

При анализе применимости соотношения (VIII) для расчета \bar{P} равновесного ПКА на основе данных, относящихся к реакции в закрытом объе-

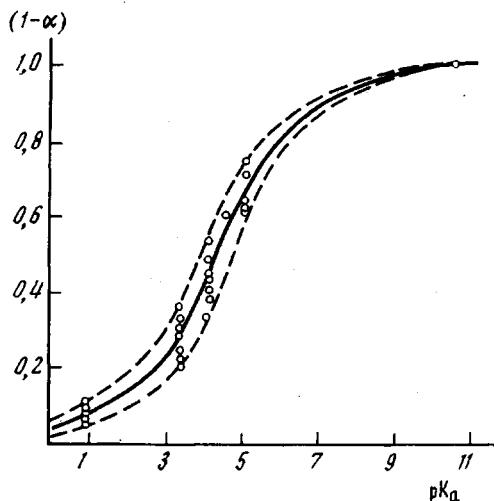


Рис. 1

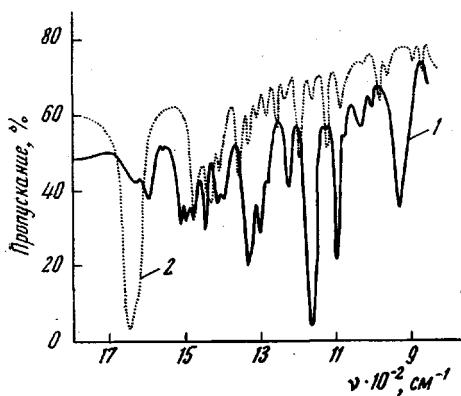


Рис. 2

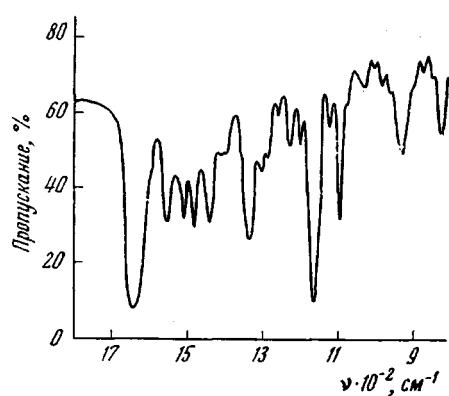


Рис. 3

ме, целесообразно заменить $[\text{H}_2\text{O}]_p$ на легко определяемую величину $[\text{H}_2\text{O}]_0$. Соотношения между этими величинами можно записать при использовании в качестве регулятора амида

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 1/\bar{P} + (1-\alpha)[\text{RCONHR}']_0 \quad (\text{XII})$$

и соли амина

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 1/\bar{P} + (2-\alpha)[\text{Pe}_r]_0, \quad (\text{XIII})$$

где $[\text{Pe}_r]_0$ — начальная концентрация соли амина.

Совместное решение уравнений (XII), (XIII) и (VIII) приводит к следующим зависимостям \bar{P} от начальных концентраций воды и регулятора, которые для краткости удобнее представить в неявном виде

$$\bar{P}^2(K(2-\alpha)^2[RCONHR']_0^2 - K\alpha^2[RCONHR']_0^2 - 4[H_2O]_0 - 4(1-\alpha)[RNHCOR']_0) - \bar{P}(4K(2-\alpha)[RCONHR']_0 - 4) + 4K = 0 \quad (XIV)$$

$$\bar{P}^2(K(2-\alpha)^2[Pe_r]_0^2 - K\alpha^2[Pe_r]_0^2 - 4[H_2O]_0 - 4(2-\alpha)[Pe_r]_0) - \bar{P}(4K(2-\alpha)[Pe_r]_0 - 4) + 4K = 0 \quad (XV)$$

Результаты расчетов по этим уравнениям суммированы в табл. 2, 3.

Видно, что как для производных бутиламина ($\alpha=0$), так и анилина ($\alpha=0,46$) соответствие теории и эксперимента очень хорошее.

Таблица 3

Влияние концентрации амидов и воды на степень полимеризации равновесного ПКА при 25°

Регулятор	[Pe _r] ₀ · 10 ³	[H ₂ O] ₀ · 10 ³	$\eta_{\text{отн}}$ в H ₂ SO ₄	\bar{P}	
	моль/осново-моль	моль/осново-моль		по $\eta_{\text{отн}}$	по уравнениям (XIV) и (XVI)
<i>n</i> -Бутилацетамид	11,22	16,58	1,78	78	73
	22,28	60,80	1,33	33	31
Ацетанилид	11,12	18,88	1,90	90	86
	22,22	54,80	1,43	43	39
Бензанилид	11,10	15,46	1,93	93	88
	22,20	63,70	1,42	42	38
Бензолсульфоанилид	11,10	21,57	2,80	180	175
	22,23	65,70	1,97	97	94

В случае сульфамидов, не являющихся регуляторами молекулярного веса, степень полимеризации равновесного ПКА определяется соотношением

$$\bar{P} = \frac{1}{2[H_2O]_0} + \sqrt{\frac{1}{4[H_2O]_0^2} + \frac{K}{[H_2O]_0}}, \quad (XVI)$$

которое вытекает из известного выражения [10, 11]

$$P = \sqrt{\frac{K}{[H_2O]_p}} \quad (XVII)$$

при условии, что $[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1/\bar{P}$.

Капролактам и используемые в работе амидные регуляторы подвергали дополнительной очистке сублимацией в вакууме, перегонкой или перекристаллизацией. Степень чистоты используемых соединений соответствовала справочным данным.

Полимеризацию капролактама в присутствии регуляторов и воды проводили как описано ранее [2]. Начальную концентрацию воды в реакционной системе определяли методом Фишера.

Для определения концевых групп в ПКА использовали потенциометрическое титрование [12].

Равновесную концентрацию анилина в этанольных экстрактах ПКА определяли как и ранее [3], а сульфамидов — с помощью ИК-спектроскопии.

Для этого полученные этанольные экстракты ПКА упаривали, осадок, содержащий лактам, циклические олигомеры и непрореагировавший бензолсульфанилид сушили, предварительно измельчили и прессовали в таблетки с КBr.

Спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с призмой из NaCl.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
9 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., A12, 761, 1970.
 2. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Харитонов, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., A13, 1109, 1971.
 3. Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., A15, 2332, 1973.
 4. Н. Д. Каторжнов, Ю. А. Войтелеев, Ю. В. Просяник, Химич. волокна, 1964, № 6, 23.
 5. Н. Д. Каторжнов, Г. И. Кудрявцев, Е. Ф. Кузина, Т. П. Лазуткина, Химич. волокна, 1965, № 4, 20.
 6. Авт. свид. 179918, 1966; РЖХим., 1967, 4C441.
 7. H. K. Reimschussel, J. Polymer Sci., 41, 457, 1959.
 8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, «Мир», 1967, стр. 405.
 9. H. Ludewig, Chem. Technol., 4, 523, 1952.
 10. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 5, 203, 1951.
 11. P. H. Hermans, J. Polymer Sci., 5, 493, 1955.
 12. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Крюкова, Химия и химич. технология, 15, 1034, 1972.
-