

4. Д. Ф. Каган, А. М. Кнебельман, Л. А. Кантор, *Высокомолек. соед.*, А14, 1207, 1972.  
 5. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, *Высокомолек. соед.*, В13, 352, 1971.  
 6. В. Г. Дашевский, И. О. Мургазина, в Сб. *Итоги науки, Высокомолекулярные соединения*, 1969, Теоретические аспекты конформации макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, ВИНТИ, 1970.

УДК 541(64+127)

## КИНЕТИКА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА, ИМЕЮЩЕГО ТОЛЬКО АМИНО- ИЛИ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ \*

Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров

Возможность деполимеризации поликапроамида (ПКА) за счет реакций внутримолекулярного переамидирования и отщепления капролактама (КЛ) с концов цепи обсуждается в ряде работ [1–3]. Однако количественные данные, позволяющие объективно оценить вклад этих реакций в общую скорость процесса, в литературе отсутствуют.

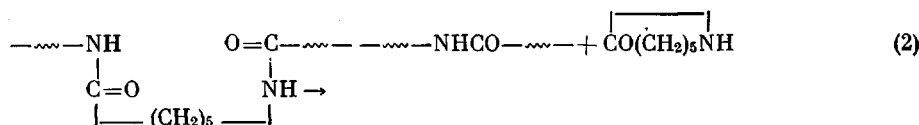
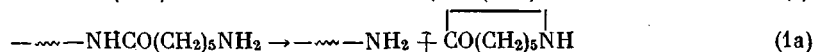
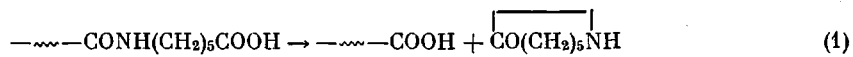
С целью получения таких данных мы исследовали кинетику деполимеризации ряда образцов ПКА, имевших только amino- или карбоксильные группы.

Объектами исследования служили образцы ПКА, полученные из КЛ методом двухстадийного синтеза [4] в присутствии 1–4 мол. % адипиновой кислоты (АК) и гексаметилендиамина (ГМД).

Деполимеризацию проводили при 260–290° в режиме необратимой реакции, для чего выделяющийся КЛ непрерывно удаляли из образца испарением в вакууме (остаточное давление  $6 \cdot 10^{-2}$  тор) с последующей конденсацией на холодной части реакционной пробирки [4].

Сконденсировавшийся мономер растворяли в хлороформе, разбавляли уксусным ангидридом и титровали потенциометрически раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте [5]. Относительная ошибка определения не превышала  $\pm 5,0\%$ . Концевые группы определяли потенциометрически по методике, описанной ранее [6].

При деполимеризации ПКА, имеющего только amino- или карбоксильные группы, образование КЛ возможно за счет двух реакций — внутримолекулярного ацидолиза или аминолиза концевой амидной связи (1) и (1а) и внутримолекулярного переамидирования (2)



Поэтому выражения для скоростей необратимой деполимеризации кислот и основных макромолекул ПКА по указанным реакциям можно представить в виде

$$v_k = k[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}] + k_k[-\text{COOH}] \quad (3)$$

$$v_0 = k[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}] + k_0[-\text{NH}_2] \quad (4)$$

Здесь  $k_k$ ,  $k_0$ ,  $k$  — константы скоростей реакций (1), (1а) и (2), а  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}]$ ,  $[-\text{COOH}]$  и  $[-\text{NH}_2]$  — концентрации внутрицепных

\* В экспериментальной части работы принимала участие Н. Б. Матвеева.

элементарных звеньев и активных концевых групп макромолекул соответственно.

Если ПКА достаточно высокомолекулярен ( $\bar{P}=20-100$ ), то  $[-NH(CH_2)_5CO-]$  практически постоянна, следовательно, общая скорость деполимеризации должна быть линейной функцией концентрации актив-

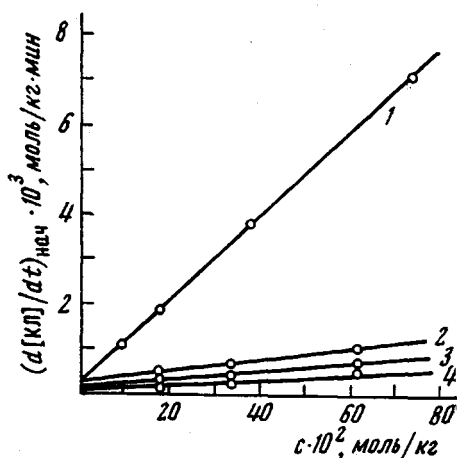


Рис. 1

Рис. 1. Результаты обработки экспериментальных данных: 1 — по уравнению (3); 2-4 — (4); температура деполимеризации 290 (1, 2), 280 (3) и 270° (4)

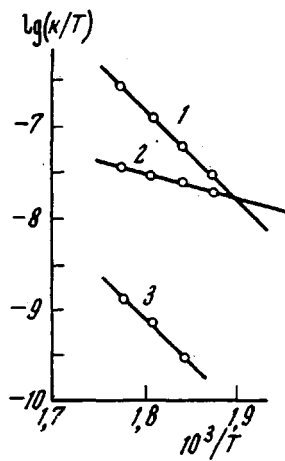
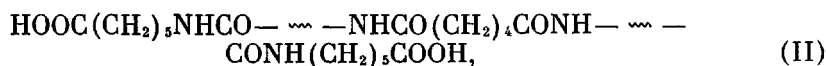
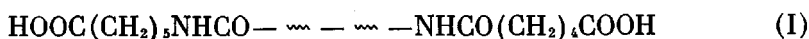


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость констант скоростей деполимеризации по механизмам ацидолиза (1), аминолиза (2) и внутримолекулярного переамидирования (3) от температуры

ных  $[-COOH]$  и  $[-NH_2]$  групп. Справедливость этого утверждения наглядно иллюстрирует рис. 1.

При получении ПКА с использованием двухосновных регуляторов, например АК, возможно образование макромолекул двух типов



отличающихся расположением в них остатка регулятора и, следовательно, способностью к деполимеризации (макромолекулы типа I должны отщеплять КЛ с одного конца, а макромолекулы типа II — с двух).

Используя метод, аналогичный описанному [7], можно показать, что для условий необратимой поликонденсации (полное удаление побочного продукта) доля структур типа I определяется соотношением

$$\alpha = \frac{1}{1 + N_0/2n_0}, \quad (5)$$

где  $n_0$  и  $N_0$  — число молей регулятора и мономера в исходной смеси. Поскольку максимальная концентрация регулятора в наших опытах составляла 4 мол. %,  $\alpha_{\max}=0,08$ , т. е. с достаточно хорошим приближением можно принять, что во всех исследованных случаях концентрация активных концевых групп была равна их общей концентрации.

Результаты расчета констант скоростей отдельных реакций суммированы в табл. 1, а их температурные зависимости в координатах  $\lg(k/T) - 1/T$  показаны на рис. 2.

Обработка последних методом наименьших квадратов приводит к следующим соотношениям:

$$\lg(k/T) = 7,987 - 9510/T \quad (6)$$

$$\lg(k_x/T) = 10,879 - 9827/T \quad (7)$$

$$\lg(k_0/T) = 2,654 - 2700/T \quad (8)$$

Вычисленные на их основе кажущиеся значения энтальпии ( $\Delta H^*$ ) и энтропии активации ( $\Delta S^*$ ) также приведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что константа скорости внутримолекулярного переамидирования на два порядка меньше констант скоростей внутримолекулярного ацидолиза или аминолиза, однако вследствие того, что  $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-] \gg [-\text{COOH}]$  или  $[-\text{NH}_2]$ , вклад этой реакции в общую скорость деполимеризации ПКА, имеющих концевые группы только одного сорта, может быть достаточно заметным, особенно при больших  $\bar{P}$  (табл. 2).

Таблица 1

Константы скоростей ( $\text{сек}^{-1}$ ) и активационные параметры реакций деполимеризации ПКА

T, °C	$k \cdot 10^7$	$k_0 \cdot 10^5$	$k_R \cdot 10^5$
260	—	1,0	1,5
270	1,5	1,3	3,2
280	3,9	1,6	6,8
290	6,9	2,0	15,0
$\Delta H^*$ , ккал/моль	43,5	12,4	44,9
$\Delta S^*$ , кал/мол·град	-10,65	-59,5	2,6

Таблица 2

Влияние природы регулятора и степени полимеризации ПКА на скорость его деполимеризации при 270°

Регулятор	Скорость деполимеризации (%/час) при $\bar{P}$		
	100	150	200
Моноамин	0,097	0,081	0,073
Диамин	0,144	0,113	0,097
Монокарбоновая кислота	0,167	0,128	0,107
Дикарбоновая кислота	0,284	0,207	0,167
Амид	0,050	0,050	0,050

Различие в активационных параметрах реакций (1) и (1а), являющееся, очевидно, следствием различий в деталях их механизма, приводит к появлению двух температурных областей ( $T_{\text{кр}} = 253^\circ$ ), в одной из которых  $k_x > k_0$ , а в другой, наоборот  $k_0 > k_x$  (рис. 2). Поэтому сделанный на основе ориентировочных расчетов скоростей деполаризации «кислых» и «основных» ПКА вывод [3] о большей кинетической стабильности последних справедлив только для температур, больших  $253^\circ$ .

Полученные в настоящей работе данные позволяют вполне строго подойти к оценке относительной кинетической стабильности ПКА в зависимости от типа использованного регулятора молекулярного веса. С этой целью в табл. 2 приведены вычисленные значения начальных скоростей деполимеризации ПКА при  $270^\circ$ .

Видно, что в принципе стабилизирующее действие регуляторов возрастает в ряду: дикарбоновая кислота < монокарбоновая кислота < диамин < моноамин < амид. Однако абсолютные значения скоростей деполимеризации столь малы, что с практической точки зрения влиянием природы регулятора можно пренебречь. Прямые экспериментальные данные по устойчивости к деполимеризации ПКА, полученные в присутствии регуляторов различной природы [4], хорошо согласуются с этим выводом.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию  
19 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

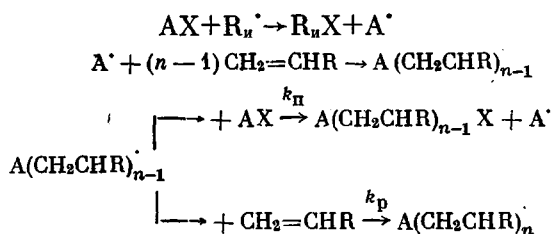
1. Н. Iomoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 94, 1955.
2. Я. Н. Зельцер, Б. П. Мальяров, Укр. химич. ж., 34, 530, 1968.
3. Л. Н. Мизеровский, Высокомолек. соед., А15, 1445, 1973.
4. Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, В. Г. Силантјева, В. М. Харитонов, Высокомолек. соед., А15, 1691, 1973.
5. С. Л. Добычин, Ф. Н. Столярова, Л. В. Кузнецова, Заводск. лаб., 37, 779, 1971.
6. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Крюкова, Химия и химич. технология, 15, 1034, 1972.
7. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 492.

УДК 541.64:547 (539.4+313)

### ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 1-ГЕКСЕНА С ИОДИСТЫМ ФЕНИЛОМ

*В. Л. Троянкер, В. Я. Кацобашивили*

Ранее было показано, что свободно-радикальная теломеризация 1-алкенов с галоидопроизводными алифатических углеводородов приводит, как и в случае этилена, к образованию теломерных продуктов [1–3]. Механизм реакции при этом в основном аналогичен механизму теломеризации этилена



(AX — молекула телогена,  $R_n \cdot$  — радикал инициатора).

Вместе с тем механизм реакции 1-алкенов включает стадию передачи цепи через олефин, что приводит к образованию малоактивных радикалов аллильного типа. Этот факт, а также то, что по сравнению с этиленом в случае 1-алкенов цепь продолжают менее реакционноспособные радикалы, приводит, как было показано на примере иодистого этила и четыреххлористого углерода [2], к заметному снижению общей скорости реакции и уменьшению выхода теломеров. Однако в изученных ранее примерах снижение общей скорости сопровождается значительным увеличением констант передачи цепи  $C_n = k_n/k_p$  [1].

В данной работе мы исследовали теломеризацию 1-гексена с иодистым фенилом, поведение которого в реакциях такого типа не изучалось.

Иодистый фенил получали из бензола, используя систему  $I_2$ — $HIO_3$  в качестве иодирующего агента [4]. Получено вещество с т. кип. (73–74°)/10 тор,  $\eta^{20}$  1,833 (лит. данные т. кип. 188,6°,  $\eta^{20}$  1,832). Чистота реагента по ГЖХ была не ниже 99,8%.