

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 2

УДК 541.64 : 547.466

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ϵ -КАПРОЛАКТАМА И ω -ДОДЕКАЛАКТАМА В УСЛОВИЯХ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Т. М. Фрунзе, В. А. Котельников, В. В. Курашев,
 С. Л. Иванова, Л. И. Комарова, В. В. Коршак*

Исследована сополимеризация ϵ -капролактама (M_1) и ω -додекалактама (M_2) в присутствии каталитической системы натрий- N -ацетил- ϵ -капролактам при 160° . Методами ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа определен состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров и найдены константы сополимеризации $r_1=2,26\pm 0,1$ и $r_2=0,27\pm 0,06$. На основании констант сополимеризации рассчитано вну-
 тримолекулярное распределение звеньев в полимерной цепи.

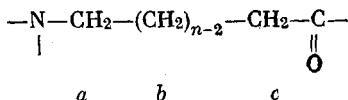
Большое внимание исследователей к сополимеризации ϵ -капролактама и ω -додекалактама обусловлено возможностью получения полиамидов различной молекулярной структуры с широким диапазоном свойств. В то же время процесс сополимеризации указанных мономеров практически не изучен, а имеющиеся в литературе сведения носят в основном патентный характер [1-6].

В данной работе исследована относительная реакционная способность ϵ -капролактама (КЛ) и ω -додекалактама (ДЛ) в условиях анионной активированной сополимеризации.

Поскольку точность определения значений r_1 и r_2 в значительной степени зависит от надежности метода определения состава образующихся сополимеров, то в настоящей работе для этого использованы методы ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа; полученные результаты усредняли.

Метод определения состава сополимеров ИК-спектроскопией заключался в построении калибровочной кривой зависимости отношения оптических плотностей характеристических полос D_{2925} (валентные колебания CH_2 -группы) к D_{3300} (валентные колебания NH -группы) от состава смеси гомополимеров. Гомополимеры получали при 160° с содержанием каталитической системы натрий- N -ацетил- ϵ -капролактам 0,5 мол.%, продолжительность реакции в обоих случаях составляла 70 сек. Выход поликапроламида (ПКЛ) и полидодеканамида (ПДЛ) составил соответственно 10,9 и 12,1%. Как видно из рис. 1, с увеличением доли звеньев ДЛ в полимерной цепи наблюдается усиление интенсивности полосы 2925 cm^{-1} и снижение поглощения при 3300 cm^{-1} . Измерения проводили в предположении, что отношение D_{2925}/D_{3300} зависит лишь от состава полимерной смеси, и что оно справедливо для сополимеров с тем же отношением компонентов, что и в смесях. Правомочность предположения, а следовательно, и результатов контролировали другими методами.

Анализ состава сополимеров методом ПМР основан на определении интегральных интенсивностей сигналов, обусловленных протонами различного окружения



с химическим сдвигом для эквивалентных протонов: $\delta_a=3,32$, $\delta_b=1,40-0,98$ и $\delta_c=2,35$ м.д. (рис. 2). Мольные доли КЛ (*x*) и ДЛ (*y*) в сополимере находили из си-

стемы уравнений

$$S_a = 2x + 2y; \quad S_{(b+c)} = 8x + 20y,$$

где $S_a, S_{(b+c)}$ — интегральные интенсивности сигналов, пропорциональные числу ре- зонирующих ядер обоих лактамов.

Процент ошибки используемых методов определения состава сополимеров с по- мощью ПМР- и ИК-спектров составляет $\pm 5\%$.

Из рис. 3 видно, что состав сополимеров, найденный различными ме- тодами, хорошо совпадает в области исходных концентраций ДЛ 0,25–0,70 мол. долей и значительно различается в случае низкой концент- рации одного из лактамов. Вероятно, это связано с точностью используе-

Рис. 1. ИК-спектры ПКЛ (1), ПДЛ (4) и их смесей при моль- ном соотношении 0,6:0,4 (2) и 0,3:0,7 (3) соответственно

Рис. 2. Сравнение спектров ПМР для ПКЛ (1), ПДЛ (3) и их смеси (2) при мольном соот- ношении 1:1 в растворе в CF_3COOH при 34°

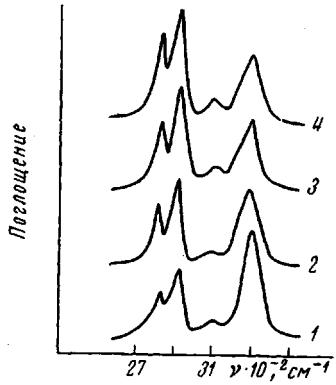


Рис. 1

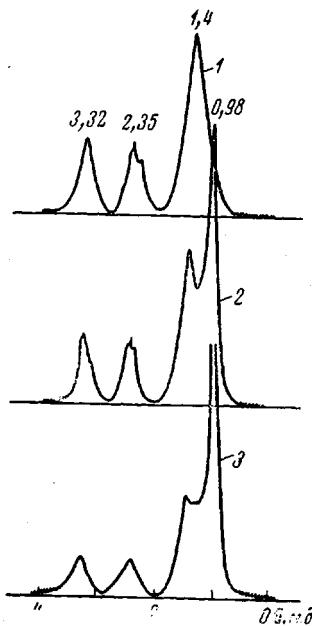


Рис. 2

мых методов определения состава, процент ошибки которых увеличивает- ся с уменьшением концентрации определяемых веществ. Поэтому для более точного определения r_1 и r_2 использовали средние значения состава, найденные тремя методами.

Состав сополимеров существенным образом зависит от состава исходной смеси. Только в некоторых случаях (при содержании ДЛ до 15 мол. долей) составы исходной смеси и сополимера весьма близки, что позволяет предположить существование в данной области азеотропа. В остальных случаях сополимер заметно обогащен КЛ по сравнению с исходной смесью.

Однако и в этом случае графическое построение функции $r_2 = f(r_1)$ по способу Майо — Льюиса [7] при некоторых соотношениях компонентов показывает небольшую кривизну в положительной четверти координатной системы $r_1 - r_2$. Поэтому для определения констант относительной активности мономеров был выбран графический вариант метода [8], учитываю- щий криволинейный характер зависимости $r_2 = f(r_1)$. Графический расчет был выполнен на основании полученных экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1

**Совместная полимеризация КЛ и ДЛ при 160° в присутствии натрия
и -ацетил- ϵ -капролактама**

Опыт, №	Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Состав сополимера при данной глубине полимеризации, мол. доли		Частные интегральные уравнения состава
	M ₁ ⁰	M ₂ ⁰		M ₁	M ₂	
1	0,95	0,05	17,9	0,90	0,10	$r_2 = \frac{0,1847 - 1/P\lg A}{0,0777 + \lg A}; A = \frac{1 - 24,417P}{1 - 19,079P}$
2	0,85	0,15	19,7	0,86	0,14	$r_2 = \frac{0,0887 - 1/P\lg A}{0,0965 + \lg A}; A = \frac{1 - 5,5694P}{1 - 5,6754P}$
3	0,75	0,25	5,65	0,85	0,15	$r_2 = \frac{0,0159 - 1/P\lg A}{0,0309 + \lg A}; A = \frac{1 - 2,9035P}{1 - 3,0045P}$
4	0,60	0,40	7,0	0,79	0,21	$r_2 = \frac{0,0181 - 1/P\lg A}{0,0470 + \lg A}; A = \frac{1 - 1,4035P}{1 - 1,5000P}$
5	0,50	0,50	15,5	0,72	0,28	$r_2 = \frac{0,0690 - 1/P\lg A}{0,1275 + \lg A}; A = \frac{1 - 0,8254P}{1 - P}$
6	0,40	0,60	8,4	0,65	0,35	$r_2 = \frac{0,0253 - 1/P\lg A}{0,0749 + \lg A}; A = \frac{1 - 0,5926P}{1 - 0,6651P}$
7	0,25	0,75	7,0	0,47	0,53	$r_2 = \frac{0,0249 - 1/P\lg A}{0,0692 + \lg A}; A = \frac{1 - 0,3006P}{1 - 0,3331P}$
8	0,15	0,85	24,8	0,30	0,70	$r_2 = \frac{0,1072 - 1/P\lg A}{0,3298 + \lg A}; A = \frac{1 - 0,1055P}{1 - 0,1762P}$

Таблица 2

Распределение звеньев в сополимерах *

Типы последовательностей	Мольная доля элементов структуры при значениях A ₀							
	0,95	0,85	0,75	0,60	0,50	0,40	0,25	0,15
-A-	0,0024	0,1910	0,0145	0,0408	0,0677	0,0840	0,1600	0,1821
-A-A-	0,0046	0,0324	0,0253	0,0631	0,0939	0,1120	0,1375	0,1037
-A-A-A-	0,0065	0,0414	0,0330	0,0743	0,0976	0,1065	0,0886	0,0444
-A-A-A-A-	0,0082	0,0469	0,0388	0,0810	0,0902	0,1125	0,0507	0,0168
A _{n>4}	0,9283	0,7101	0,7389	0,5306	0,3750	0,2356	0,0328	—
-B-	0,0451	0,1084	0,1180	0,1520	0,1740	0,1729	0,1549	0,1006
-B-B-	0,0045	0,0325	0,0195	0,0464	0,0735	0,0728	0,1386	0,1217
-B-B-B-	0,0003	0,0073	0,0024	0,0106	0,0232	0,0413	0,0930	0,1040
-B-B-B-B-	0,00002	0,0014	0,0003	0,0021	0,0065	0,0155	0,0564	0,0890
B _{n>4}	0,0036	0,0003	0,0093	—	—	0,0434	0,0874	0,2847

* Системы при A₀=0,95 и 0,85 рассматривали как азеотропные.

Ниже приведены вычисленные значения констант сополимеризации системы ϵ -капролактам (M₁) — ω -додекалактам (M₂) при 160° в присутствии катализитической системы натрий — N-ацетил- ϵ -капролактам.

Система	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
M ₁ -M ₂	2,26±0,1	0,27±0,06	0,61
M ₁ ⁰ -M ₂ ⁰	P _{cp} =-1,72		

Полученные данные показывают, что КЛ активнее ДЛ при взаимодействии с обоими полимерными анионами.

Анализируя произведение констант относительной активности ($r_1 r_2 = 0,61$), можно заключить, что данная реакция занимает промежуточное положение между идеальной и чередующейся сополимеризацией. Слабо выраженная тенденция к чередованию звеньев ($r_1 r_2 > 0$) сочетается со статистическим распределением мономерных звеньев.

Исходя из величин констант сополимеризации, рассчитано внутримолекулярное распределение структур в полимерной цепи [9] (табл. 2). Как видно, при $A_0 = 0,95 - 0,5$ мол. долей полимерные цепи состоят преимущественно из звеньев А ($A_{n>4}$), беспорядочно чередующихся с мономерными

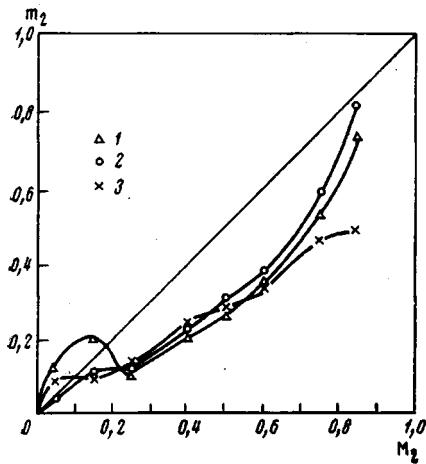


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси:
1 — по данным ПМР, 2 — ИК-спектроскопии, 3 — элементного анализа (160°, содержание катализатора 0,35 мол. %)

Рис. 4. Определение r_2 в процессе сополимеризации M_1 и M_2 при $P = \text{const}$ (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1; пунктир — $P = \text{const}$)

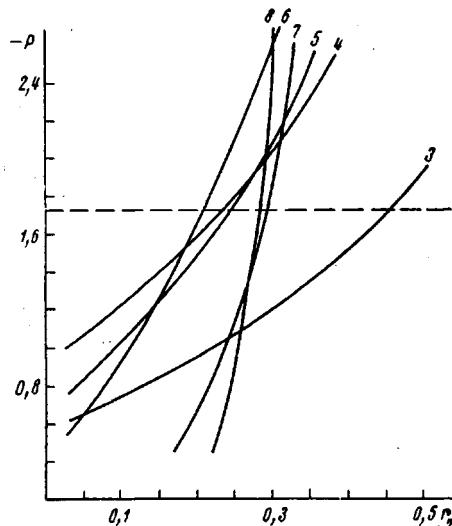


Рис. 4

единицами — В—. При дальнейшем увеличении доли ДЛ в сополимере наблюдается тенденция к чередованию мономерных единиц — А— и — В—. Так при $A_0 = 0,25$, когда мольное соотношение КЛ:ДЛ в сополимере составляло 0,47:0,53, т. е. было близко к эквимольному, на долю правильно чередующихся структур — А— и — В— приходилось соответственно 16 и 15,5% всего количества сополимерных звеньев. Помимо мономерных единиц — А— и — В— сополимер (при $A_0 = 0,25$) содержит ди-, три- и тетрамерные звенья обоих лактамов. Количество же структур $A_{n>4}$ и $B_{n>4}$ в сополимере незначительно. Дальнейшее снижение A_0 , очевидно, приводит к увеличению в сополимере доли структурных единиц — А— и мономерных звеньев $B_{n>4}$.

Таким образом, можно ожидать, что рассматриваемые сополимеры (например, при $A_0 = 0,75$ и 0,25) будут заметно отличаться по свойствам, например по растворимости, степени кристалличности, пределам размягчения и другим характеристикам.

Исходные вещества. КЛ перегоняли в вакууме (т. кип. 118°/4 torr), хранили в вакуум-экскаторе над фосфорным ангидридом; т. пл. 68,5–69° (т. пл. 68–70° [10]).

ДЛ фирмы «Organic» очищали двойной перекристаллизацией из бензола, после сушки в вакууме при 80° ДЛ хранили в вакуум-экскаторе над P_2O_5 ; т. пл. 152–152,5° (т. пл. 153° [11]).

N-Ацетил-*ε*-капролактам получали по методике [12]: т. кип. 125°/17 tor, n_D^{20} 1,4893, d_4^{20} 1,099 (т. кип. 125°/17 tor, n_D^{20} 1,4891 и d_4^{20} 1,095 [12]).

Сополимеризацию КЛ и ДЛ проводили в токе сухого очищенного аргона в стеклянных сосудах, снабженных мешалкой и помещенных в термостат. В расплавленный КЛ вводили металлический натрий, по окончании реакции добавляли ДЛ, и смесь нагревали до 150–170°. Начало полимеризации соответствовало моменту добавления сокатализатора. Полимеризацию проводили до конверсии, не превышающей 25%. Выход сополимера определяли экстракцией измельченных продуктов реакции кипящим изопропиловым спиртом, который наряду с лактамами извлекает часть низкомолекулярных продуктов полимеризации. Экстракцию проводили в течение 6 час. при модуле 1 : 40.

ИК-спектры полимерных продуктов снимали на приборе UR-20 в диапазоне 1600–3500 cm^{-1} (призма LiF). Образцы готовили нанесением 1,5–2%-ных растворов полимеров в трифторуксусной кислоте на пластинку из LiF. Толщина образующихся после испарения растворителя пленок не превышала 10 μm . Обсуждались лишь спектры с интенсивностью поглощения >30 и <80%.

Запись спектров ПМР производили на приборе Perkin – Elmer R-12 с рабочей частотой 60 Mc . В качестве растворителя сополимеров использовали трифторуксусную кислоту с оптимальной концентрацией растворов 4,5–5,0%; внешним стандартом являлся $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Определение азота проводили микрометодом Дюма.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц, пат. 6804056, 1969, Chem. Abstrs, 72, 32466j, 1970.
2. H. Thomas, Пат. ФРГ 1911468, 1969; Chem. Abstrs, 71, 113605k, 1969.
3. C. V. Goebel, Пат. США 1924767, 1969; Chem. Abstrs, 72, 32846h, 1970.
4. I. Tahaka, F. Ogata, Японск. пат. 6928916, 1968; Chem. Abstrs, 72, 67505y, 1970.
5. E. F. Lewis, Пат. США 3616475, 1971; Chem. Abstrs, 76, 60605e, 1972.
6. H. H. Meyer, K. A. Mueller, Пат. ФРГ 2144606, 1973; Chem. Abstrs, 78, 161039v, 1973.
7. T. X. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 19.
8. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншнейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
9. А. М. Гиндин, А. Б. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
10. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 22.
11. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашева, А. А. Стрельцова, К. Е. Кузнецова, М. Н. Лазарева, М. Н. Портнова, Высокомолек. соед., A9, 915, 1967.
12. R. Benson, T. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2115, 1948.