

УДК 541.64:539.26:543.422.4:546.185

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ
МЕЖДУ ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДОМ И α -ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТОЙ

Младенов И., Владкова Т., Факиров С., Мицулов А.

Установлено, что независимо от условий взаимодействия поли- ϵ -капроамида с α -фосфорной кислотой получается новый олигомерный продукт (олигоамидофосфат), характеризующийся высокой склонностью к кристаллизации, не проявляющий способность к полиморфным превращениям под воздействием тепла и содержащий связанный фосфорную кислоту. Эта связь водородного типа, возникающая между протоном амидной группы полимера и кислородом α -фосфорной кислоты.

Взаимодействие полиамидов с кислотами приводит к гидролизу. Существует ряд исследований [1–3], посвященных механизму и кинетике этого процесса. Интерес к нему обусловлен тем, что процессы гидролиза почти всегда сопутствуют процессам синтеза высокомолекулярных продуктов, и в то же время важно установить степень кислотоустойчивости изделий из полиамидов, а также в связи с некоторыми аналитическими определениями.

Взаимодействие поли- ϵ -капроамида с фосфорной кислотой до сих пор слабо изучено. Предварительные эксперименты показали, что в этом случае протекают не только процессы гидролиза полиамида, но и более сложные химические реакции, изучение которых явилось предметом данной работы.

В работе были использованы следующие материалы: поли- ϵ -капроамид производства Видинского химкомбината, очищенный переосаждением из раствора в m -крезоле, с молекулярной массой 23 000 (вискозиметрически) и т. пл. 206–219°; олиго- ϵ -капроамид с молекулярной массой 800 (по криоскопическому методу) и т. пл. 125°, полученный из поли- ϵ -капроамида путем гидролиза с H_2SO_4 ; ϵ -капролактам производства Старзагорского химкомбината с т. пл. 69°; α -фосфорная кислота кристаллическая (98%-ная), ч.д.а. (Мерк); α -фосфорная кислота концентрированная (86,5%-ная) ч.д.а.

Продукты взаимодействия с концентрированной фосфорной кислотой, названные нами олигоамидофосфатами, получали путем кипячения растворов с концентрацией 50–110 вес.% поли- ϵ -капроамида в концентрированной α -фосфорной кислоте при варьировании времени взаимодействия от 2 до 12 час. Выкристаллизовывающийся при комнатной температуре в течение нескольких суток общий продукт реакции был очищен от непрореагировавшей кислоты и других жидкых примесей промывкой этиловым спиртом. Полученный после 24 час. сушки на воздухе белый кристаллический порошок растворялся в воде. Его т. пл. ($\sim 114^\circ$) изменялась незначительно в зависимости от молекулярной массы, которая находилась в пределах 360–1500.

Для сравнительных исследований были получены при тех же условиях олигомидафосфаты на основе ϵ -капролактама и олиго- ϵ -капроамида.

Рентгенограммы были сняты из порошков на аппарате типа TuR-M-61 при фильтрованном медном CuK_α -излучении. Дифрактограммы регистрировали при помощи счетчика Гейгера – Мюллера в угловом интервале 3–30° методом Шульца [4].

ИК-спектры исходных веществ и конечных продуктов были сняты в суспензии в нуйоле в пределах 450–3600 см^{-1} . Работа проведена на аппарате UR-10.

Результаты рентгенографического исследования исходных веществ (ϵ -капролактама, олиго- ϵ -капроамида, поли- ϵ -капроамида и кристаллической фосфорной кислоты), а также продуктов их взаимодействия приведены на рис. 1. Были сняты также рентгенограммы продуктов взаимодействия мономера, олигомера и полимера с фосфорной кислотой, полученных при различных временах воздействия кислоты и соотношениях компонентов. Но так как мы не установили качественных отличий в рентгенограммах продуктов реакции в зависимости от времени взаимодействия (наблюдались лишь изменения в интенсивности пиков, но не в их числе и угловом положении), то на общей диаграмме (рис. 1) представлено лишь по одному продукту для каждой пары взаимодействующих молекул (диаграммы 5–7). Эта идентичность в количестве и положении рентгеновских рефлексов продуктов, полученных в различных временных условиях, свидетельствует о том, что независимо от этих условий одни и те же продукты отличаются лишь по степени кристалличности или по степени упорядоченности самих кристаллов, на что указывают небольшие изменения в интенсивности и ширине дифракционных максимумов*.

После того, как было установлено, что конечный продукт не зависит от временных условий его получения, представляло интерес выяснить до какой степени его рентгеновские характеристики определяются природой исходных веществ. С этой целью были сняты рентгенограммы продуктов взаимодействия (в одних и тех же временных условиях, хотя они, как отмечалось выше, и не влияют на конечный продукт) концентрированной фосфорной кислотой с ϵ -капролактамом, олиго- ϵ -капроамидом и поли- ϵ -капроамидом. Результаты не отличаются от приведенных на рис. 1 рентгенограмм этих же продуктов (диаграммы 5–7). Если пренебречь небольшими различиями в интенсивности соответствующих рефлексов, причины которых были рассмотрены выше, нетрудно установить, что и в этом случае рентгенограммы трех продуктов идентичны. Другими словами, взаимодействие фосфорной кислоты с мономером, олигомером и полимером приводит к образованию одного и того же кристаллического продукта — олигоамидофосфата [5]. Очевидно, что это возможно только благодаря многостороннему воздействию фосфорной кислоты как полимеризационного, так и гидролизующего агента, а также как компонента при образовании водородных связей.

Учитывая большую склонность полиамидов и белковых веществ к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей и имея в виду исследования в этом отношении взаимодействия, например, найлона 6,6 с фосфорной кислотой [6], мы предположили, что в результате взаимодействия фосфорной кислоты с мономерным, олигомерным или полимерным капролактамами получается химическое соединение — олигоамидофосфат. С целью его идентификации были сопоставлены рентгенограммы чистых исходных веществ — мономера, олигомера, полимера и кристаллической фосфорной кислоты (рис. 1, диаграммы 1–4) с теми же олигоамидофосфатами (рис. 1, диаграммы 5–7).

Рентгенограмма ϵ -капролактама (рис. 1, диаграмма 1) отличается большим числом интенсивных и узких максимумов, как это и следовало ожидать для низкомолекулярного кристаллического соединения. Их число и интенсивность сильно уменьшаются при переходе к олигомеру и полимеру (рис. 1, диаграммы 2 и 3). Значительные изменения наблюдаются для рефлексов в области $2\theta=12-20^\circ$. В то же время характерные для поли- ϵ -капроамида рефлексы (при $2\theta=10,8$ и $12,2^\circ$) наблюдаются как для олигомера, так и для полимера.

Кристаллическая фосфорная кислота отличается одним относительно интенсивным рефлексом при $2\theta=15,8^\circ$ (рис. 1, диаграмма 4). При сопо-

* По приведенным диаграммам, конечно, нельзя судить о ширине максимумов, однако сравнение оригинальных дифрактограмм позволяет обнаружить лишь незначительные различия.

ставлении рентгенограмм четырех исходных материалов (рис. 1, диаграммы 1—4) с рентгенограммами олигоамидофосфатов (рис. 1, диаграммы 5—7) нетрудно прийти к заключению, что последние представляют собой совершенно различные продукты. Хотя они имеют ряд рефлексов, идентичных с теми же исходными материалами и при этом особенно интенсивных при $2\theta=15,8^\circ$ (рефлекс, общий с фосфорной кислотой) или при $2\theta=12,4^\circ$ (общий с поли- ϵ -капролактамом) и т. д., они отличаются и некоторыми новыми рефлексами, например при $2\theta=6,2; 16,4$ и $27,6^\circ$. Кроме

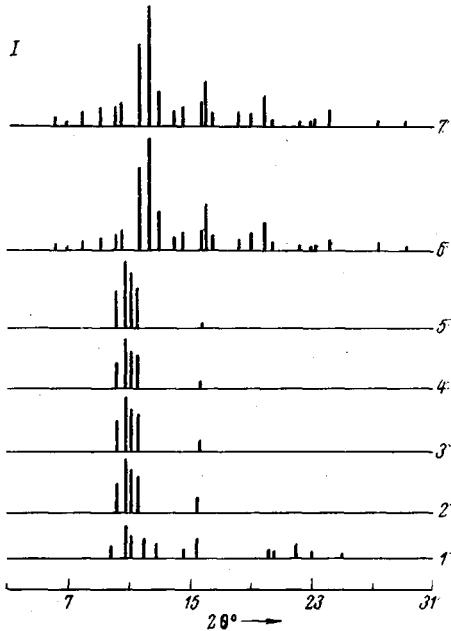
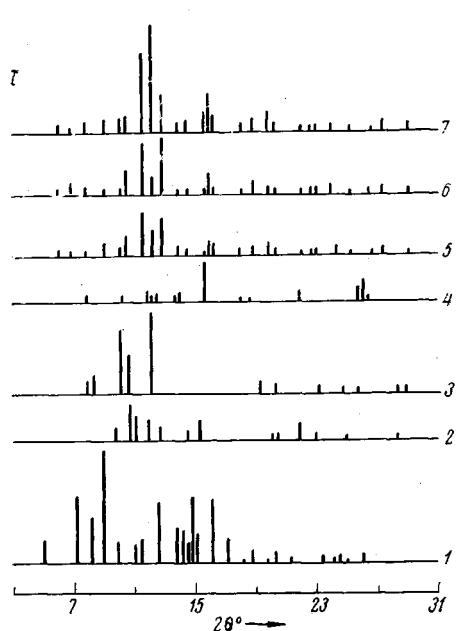


Рис. 1. Диаграммы исходных веществ: ϵ -капролактам (1), олиго- ϵ -капролактам (2), поли- ϵ -капролактам (3), фосфорная кислота кристаллическая (4) и продуктов реакции — олигоамидофосфатов, полученных на основе ϵ -капролактама (5), олиго- ϵ -капролактама (6) и поли- ϵ -капролактама (7)

Рис. 2. Диаграммы олиго- ϵ -капролактама (1—5) и олигоамидофосфата (6, 7), отожженных при 25 (1, 6), 50 (2), 70 (3), 90 (4) и 100° (5, 7)

того, анализ оригинальных рентгенограмм показывает, что из обнаруженных для олигоамидофосфатов 25 рефлексов 7 не совпадают с рефлексами мономера, у которого их также 25, 2 других — с рефлексами олиго- ϵ -капролактама (при общем их числе 13), следующие 3 — с рефлексами поли- ϵ -капролактама (у которого их 12) и еще 2 с рефлексами фосфорной кислоты (у нее их 14).

То обстоятельство, что только 3 рефлекса конечного продукта не совпадают ни с одним из рефлексов исходных веществ, можно объяснить тем, что все исследованные продукты являются кристаллическими телами с высокой степенью кристалличности и поэтому характеризуются очень большим числом рефлексов (в угловом интервале от $2\theta=5-30^\circ$ в среднем на каждые $0,3^\circ$ наблюдается рефлекс).

Таким образом, рентгенографическая характеристика продукта взаимодействия мономерного, олигомерного и полимерного капролактама с фосфорной кислотой указывает на то, что при таком взаимодействии возникает новый продукт — олигоамидофосфат, существенно отличающийся от исходных продуктов и по своей кристаллизационной способности, как это было показано нами в предварительных опытах [5].

Хорошо известно, что поли- ϵ -капроамид принадлежит к классу полимеров, склонных к полиморфным превращениям [7–9]. В зависимости от условий кристаллизации (температура, ориентация и др.) он может существовать в трех различных модификациях [8]. По этой причине был проведен опыт, позволяющий оценить склонность олигоамидофосфата к полиморфным превращениям. Для этого были сняты рентгеноGRAMМЫ олиго- ϵ -капроамида и олигоамидофосфата, отожженных при 25–100° (т. пл. 125 и 114° соответственно). Время отжига было постоянным (рис. 2). Для олигоамидофосфата приведены только рентгенограммы продукта,

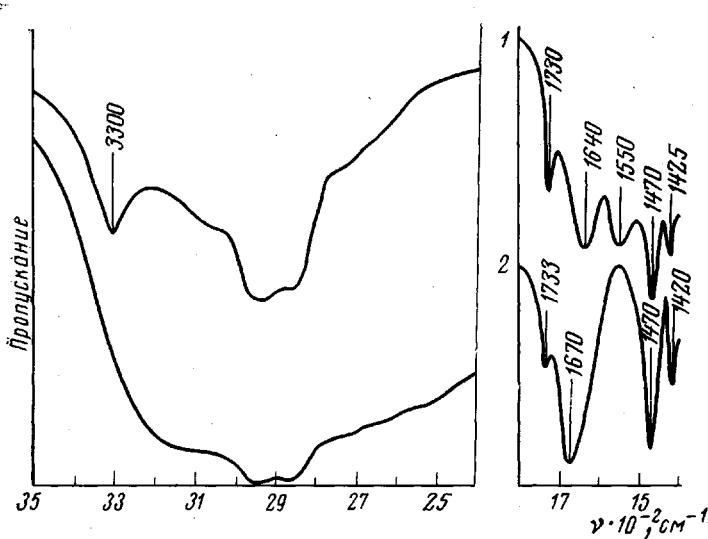


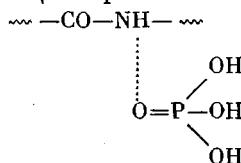
Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров поли- ϵ -капроамида (1) и олиго-амидофосфата (2)

отожженного при самой низкой и при самой высокой температурах (рис. 1, диаграммы 6, 7), так как рентгенограммы для остальных температур не отличаются от них. Из приведенных диаграмм видно, что олиго- ϵ -капроамид подвергается полиморфным изменениям при температуре кристаллизации ~30°. Однако это нельзя сказать об олигоамидофосфате, так как число и положение дифракционных максимумов не зависит от температуры кристаллизации.

Сделанный на основе рентгенографических исследований вывод, что взаимодействие поликапролактама с фосфорной кислотой, независимо от условий такого взаимодействия, имеет своим результатом продукт (олиго-амидофосфат), представляющий собой новое химическое соединение, подтверждается и данными ИК-спектров. При помощи последних оказалось возможным установление характера связи между полиамидной цепью и молекулой фосфорной кислоты, а также и локализации самой связи. Как при рентгенографических определениях, так и в этом случае были сняты ИК-спектры продуктов, полученных при различных условиях взаимодействия. Тождественность спектров независимо от длительности реакции или соотношений компонентов показывает, что конечный продукт один и тот же. Выяснение типа и места связи между амидной группой и фосфорной кислотой было сделано на основе тех же спектров конечных продуктов. Фрагменты их представлены на рис. 3. По сравнению со спектром исходного поли- ϵ -капроамида (рис. 3, кривая 1) в них наблюдаются следующие изменения: полосы при 1550 (δ_{NH}) и 3300 cm^{-1} (ν_{NH}) исчезают, что свидетельствует о том, что имеет место образование водородных связей с Н-атомом из NH-группы. Последнее подтверждается и повышением абсорбции в области 2400–3400 cm^{-1} . Кроме того, полоса при 1640 cm^{-1}

(ν_{CO}) смещена к более высоким частотам (при 1670 см^{-1}), что могло быть объяснено освобождением СО-группы от связи с Н-атомом NH-группы (внутримолекулярные водородные связи), так как они блокированы молекулами фосфорной кислоты [10].

На основе изложенного выше можно считать, что полученные олигоамидофосфаты имеют следующее строение:



Для подобного полимера (найлон 6,6) при помощи ИК-спектроскопии было доказано образование комплексов с фосфорной кислотой за счет водородных связей, но с СО-группой полиамида и OH-группами кислоты [6]. Эти отличия, вероятно, вызваны различными условиями получения комплексов нами и упомянутыми авторами (температура, время взаимодействия, соотношение полимер — кислота, различие исходного полимера).

Обобщая данные рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований и учитывая экспериментальные результаты элементного анализа и молекулярную массу олигоамидофосфатов, можно с уверенностью утверждать, что при взаимодействии о-фосфорной кислоты с мономерным, олигомерным и полимерным капролактамом независимо от условий реакции получается новый олигомерный продукт, который характеризуется сильно повышенной способностью к кристаллизации [5], не проявляет склонности к полиморфным превращениям под действием тепла и может существовать благодаря водородным связям, возникающим между протоном амидной группы и кислородом фосфорной кислоты.

Высший химико-технологический институт
София

Софийский университет
им. Клиmenta Охридского

Поступила в редакцию
21 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Химические реакции полимеров, т. 2, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
- В. К. Беляков, В. А. Кособуцкий, Г. Н. Каган, А. А. Кособуцкая, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., *B15*, 243, 1973.
- М. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, В. М. Харитонов, Высокомолек. соед., *A16*, 2780, 1974.
- L. G. Schulz, J. Appl. Phys., *20*, 1030, 1949.
- И. Младенов, Т. Владкова, С. Факиров, Высокомолек. соед., *B19*, 25, 1977.
- В. А. Каргин, О. А. Никитина, М. Б. Константинопольская, Н. А. Словохотова, З. Я. Берестнева, Сб. Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», 1968, стр. 3.
- Ф. Х. Джейл, Полимерные моноокристаллы, «Химия», 1968, стр. 160.
- K. N. Illers, H. Haberkorn, P. Simak, Makromolek. Chem., *158*, 285, 1972.
- B. Wunderlich, Macromolecular Physics, v. 2, New York — London, 1973.
- Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971; К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.

X-RAY AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE REACTION PRODUCTS BETWEEN POLY- ϵ -CAPROAMIDE AND ORTHO-PHOSPHORIC ACID

Mladenov I., Vladkova T., Faktrov S., Mitsulov A.

Summary

The products of the reaction of poly- ϵ -caproamide with ortho-phosphoric acid obtained at different ratios of reactants and interaction times have been studied by X-ray and IR-spectroscopic techniques. It is shown that irrespective of the reaction conditions, a new oligomeric product (oligoamide phosphate) is obtained which has a high crystallizability, is incapable of polymorphous transformations under the action of temperature and contains chemically bound phosphoric acid. This bond is of the hydrogen type and is formed between the proton of an amide group of polymer and an oxygen atom of ortho-phosphoric acid.