УДК 541.64:547.46

ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ПРИ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε-КАПРОЛАКТАМА С ω-ДОДЕКАЛАКТАМОМ

Котельников В. А., Иванов М. П., Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Давтян С. П.

Ограниченная растворимость сополиамидов, получаемых анионной активированной полимеризацией лактамов, затрудняет определение их состава. Предложенные в работе [1] методы определения состава сополимеров ε-капролактама (КЛ) и ω-додекалактама (ДЛ) при помощи методов ПМР и ИК-спектроскопии основаны на использовании в качестве растворителя трифторуксусной кислоты. Однако при увеличении молекулярной массы сополимеров происходит расслоение их растворов в CF_3COOH и точность метода заметно уменьшается.

Нами предпринята попытка определения состава сополиамидов по данным термометрии при проведении адиабатической сополимеризации капролактама с додекалактамом. Правомочность использования термометрии для определения состава сополимеров связана с тем, что количество выделившегося при сополимеризации (мономеров одной природы) тепла не зависит от чередования мономерных звеньев, а определяется только энтальпией размыкания лактамных циклов. Так, при исследовании адиабатической сополимеризации капролактама с С-метил-капролактамом авторами работы [2] была установлена зависимость

$$\Delta H_{сопол}=\Delta H_1 N_1+\Delta H_2 N_2, \quad (1)$$

где $\Delta H_{сопол}$, ΔH_1 и ΔH_2 — энтальпии сополимеризации и гомополимеризации обоих лактамов соответственно; N_1 и N_2 — мольные доли каждого мономера в сополимере.

Авторами работы [3] при изучении адиабатической полимеризации ε-капролактама было показано, что изменение теплоемкости системы в ходе процесса компенсируется изменением плотности. Если допустить, что и при адиабатической сополимеризации капролактама с додекалактамом увеличение суммарного значения C_p будет компенсироваться уменьшением плотности системы, то после соответствующих преобразований уравнение (1) может быть выражено как

$$\Delta T_{сопол}=\Delta T_{кл} N_1+\Delta T_{дл} N_2, \quad (2)$$

где $\Delta T_{сопол}$ — суммарное повышение температуры за счет адиабатической сополимеризации (текущее значение); $\Delta T_{кл}$, $\Delta T_{дл}$ — максимальное повышение температуры при адиабатической полимеризации капролактама и додекалактама соответственно, или

$$\Delta T_{сопол}=\Delta T_{кл}\frac{m_1/113{,}16}{M_1/113{,}16+M_2/197{,}31}+\Delta T_{дл}\frac{m_2/197{,}31}{M_1/113{,}16+M_2/197{,}31}, \quad (3)$$

где m_1, m_2 — количество *г* вступившего в реакцию капролактама и додекалактама соответственно, M_1 и M_2 — исходное количество *г* капролактама и додекалактама соответственно.

Соответственно рассмотрение уравнения (3) и выражения

$$\eta=\frac{m_1+m_2}{M_1+M_2}, \quad (4)$$

где η — выход сополимера в вес. долях, приводит к следующему уравнению:

$$\Delta T_{сопол}=\Delta T_{кл}\frac{[\eta(M_1+M_2)-m_2]/113{,}16}{M_1/113{,}16+M_2/197{,}36}+\Delta T_{дл}\frac{m_2/197{,}31}{M_1/113{,}16+M_2/197{,}31} \quad (5)$$

Таким образом, при адиабатической сополимеризации для расчета состава образующихся сополимеров необходимо определить $\Delta T_{сопол}$ и глубину превращения. Значение ΔT полимеризации капролактама, по данным работы [4], составляет 52,0° (для 100% превращения). Величина ΔT по-

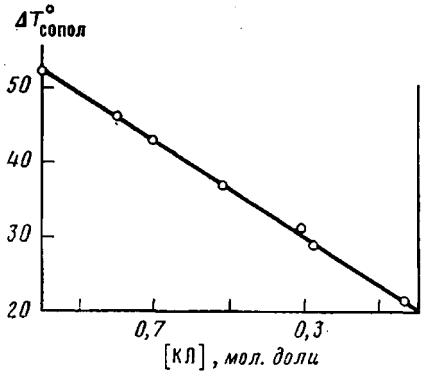

Рис. 1. Зависимость максимальных значений ΔT при адиабатической сополимеризации капролактама с додекалактамом от состава исходной смеси мономеров. Здесь и на рис. 2, 3 — T_0=150°, (натрий-капролактам) = (N-ацетилкапролактам) =0,5 мол.%

лимеризации додекалактама по данным работы [5] равна 18,0°. Однако эта величина была найдена авторами работы [5] при полимеризации додекалактама в условиях лишь приближающихся к адиабатическим. Нами были проведены измерения максимального подъема температуры при анионной адиабатической полимеризации додекалактама при T_0= =167—179°. В этих условиях полимеризация и кристаллизация образующегося полимера протекают раздельно, что позволяет точно определить ΔT. Значение ΔT полимеризации додекалактама составило 20,4±0,3°.

Для подтверждения допущения о взаимной компенсации изменения теплоемкости и плотности сополимеризационной системы была исследована анионная сополимеризация капролактама с додекалактамом в зависимости от исходного состава мономерной смеси. Глубина превращения находилась в пределах 97,2—98,3%. На рис. 1 приведена зависимость значений ΔT сополимеризации указанных лактамов (в пересчете на 100% конверсии) от исходного состава мономерной смеси. Линейный характер зависимости $\Delta T_{сопол}$ — состав свидетельствует о справедливости уравнения (2), в котором суммарная $\Delta T_{сопол}$ является аддитивной функцией $\Delta T_{кл}$ и $\Delta T_{дл}$. Кроме того, значение ΔT полимеризации додекалактама, определяемое путем экстраполяции полученной прямой до пересечения с осью, соответствующей 100% составу додекалактама, совпадает с экспериментально найденным значением (20,4°).

На рис. 2, *а* приведены кинетические кривые изменения $\Delta T_{сопол}$ при различном исходном составе. Для построения зависимости глубины превращения от времени гравиметрически на различных участках кинетических кривых определялся выход сополимера. Полученные значения представлены на рис. 2, *б*. Как видно из приведенных кинетических кривых, увеличение концентрации додекалактама в исходной смеси мономеров (в рассматриваемых пределах) приводит к повышению начальной скорости сополимеризации, что свидетельствует об активации одного мономера другим.

На основании экспериментально найденных значений $\Delta T_{сопол}$ и η по формулам (4) и (5) рассчитан состав образующихся сополимеров при различном исходном соотношении лактамов. На рис. 3 приведено изменение в ходе реакции состава сополимеров, определенного тремя методами:

термометрическим, ПМР и элементного анализа. Хорошее совпадение полученных значений свидетельствует о корректности предложенного подхода к определению состава сополимеров по данным термометрии. Точность определения состава термометрическим методом будет зависеть от адиабатичности процесса, быстроты обрыва реакции и соответствия $\Delta T-\eta$, разности вкладов сомономеров в суммарное повышение температуры (чем больше разница $\Delta T_1-\Delta T_2$, тем выше точность методики).

Сравнение полученных данных по $\Delta T_{пол}$ капролактама (52° для 100% конверсии) с данными работ других авторов [6, 7] указывает на хоро-

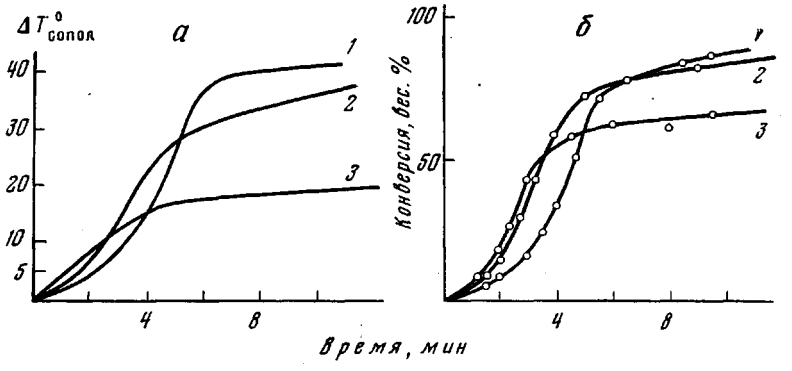

Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации капролактама с додекалактамом (*а* – ΔT, *б* – глубина превращения). Здесь и на рис. 3 исходное соотношение мономеров капролактам : додекалактам: 0,85 : 0,15 (*1*); 0,60 : 0,40 (*2*); 0,25 : 0,75 (*3*)

Рис. 3. Кинетика изменения состава сополимеров в процессе адиабатической сополимеризации (данные термометрии (I), ПМР (II) и элементного анализа (III))

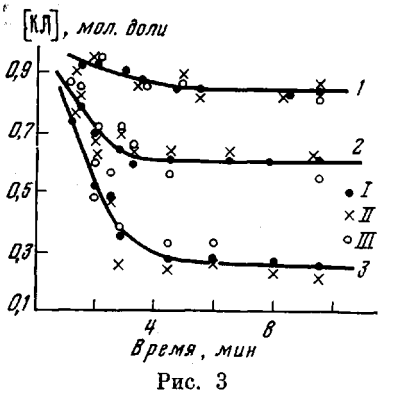

Рис. 3

шую адиабатичность проведения процесса. Разность в $\Delta T_{пол}$ капролактама и додекалактама достаточно велика. Таким образом, точность приведенных значений состава сополимеров по ΔT и глубине превращения зависит от скорости обрыва (остановки) реакции и соответствия полученных данных $\Delta T-\eta$. Ошибка термометрического метода определения состава сополимеров, рассчитанная на основании анализа полученных экспериментальных данных, не превышает 5%. При сравнении представленных на рис. 3 значений состава сополимеров, определенных различными методами, видно, что термометрический метод дает наименьший разброс.

В заключение следует отметить, что термометрия может быть с успехом использована для определения состава как растворимых, так и нерастворимых сополимеров.

ε-капролактам перегоняли в вакууме (т. кип. 111°/1 *тор*), т. пл. 68,5–69° (лит. данные 68–70° [8]); ω-додекалактам дважды перекристаллизовывали из бензола, сушили при 50°/10 *тор*; т. пл. 151–152° (лит. данные 151–153° [9]), N-ацетил-ε-капролактам получали по методике работы [10], т. кип. 84°/2 *тор*; n_D^{20} 1,4893; d_4^{20} 1,099 (лит. данные 125°/17 *тор*, n_D^{20} 1,4891; d_4^{20} 1,095 [10]).

Na-ε-капролактам получали взаимодействием металлического Na с ε-капролактамом и использовали в виде 18–24%-ного раствора соли в ε-капролактаме, запаянного в ампулы.

Полимеризацию ω-додекалактама и сополимеризацию его с ε-капролактамом проводили по методике, описанной в работе [3]. Степень завершенности сополимеризации определяли после экстракции измельченных сополиамидов в циклогексане в течение 10 час. и последующей сушки в вакууме до постоянного веса. Состав сополиамидов методом ПМР определяли по методике работы [1].

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 22 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. М. Фрунзе, В. А. Котельников, В. В. Курашев, С. Л. Иванова, Л. И. Комарова, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., *A18*, 303, 1976.
2. *J. Kraliček, J. Šebenda*, Chem. prymysl, *10*, 545, 1963.
3. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. П. Давтян, В. В. Курашев, Т. В. Волкова, В. А. Котельников, Р. Б. Шлейфман*, Высокомолек. соед., *A21*, 1960, 1979.
4. *Т. М. Фрунзе, Б. А. Розенберг, В. В. Курашев, С. П. Давтян, В. А. Котельников, Т. В. Волкова*, Sbornik přednášek, Polyamidy-78, Chlum u Třeboně, 1978, стр. 52.
5. *А. Я. Малкин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина*, Высокомолек. соед., *A19*, 2244, 1977.
6. *P. Wittmer, G. Gerrens*, Makromolek. Chem., *89*, 27, 1965.
7. *O. Wichterle, T. Tomka, J. Šebenda*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., *29*, 610, 1964.
8. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 22.
9. *А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашева, А. А. Стрельцова, К. Е. Кузнецова, М. Н. Лазарева, М. Н. Портнова*, Высокомолек. соед., *9*, 915, 1967.
10. *R. Benson, T. Cairnes*, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 2115, 1948.

УДК 541.64:547.431:543.544

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Кузаев А. И.

При исследовании распределения по типам функциональности эпоксидных смол методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле [1] нами обнаружено, что в условиях хроматографического процесса происходит заметное увеличение молекулярной массы и доли высокомолекулярных фракций. При этом уменьшается содержание диглицидилового эфира (ДГЭ) бисфенола А, который является основным компонентом эпоксидных смол марок ЭД-22 и ЭД-20, т. е. заметно протекание полимеризации ДГЭ. Так как такой процесс резко искажает результаты фракционирования, представляло интерес выяснить некоторые закономерности процесса при условиях, моделирующих режим в хроматографической колонке.

Методом ГПХ исследована адсорбция ряда ДГЭ на силикагеле марки КСС-4 из растворов в тетрагидрофуране при концентрациях 0,45 и 0,25 вес.%, соответствующих условиям в колонке. Через 48 *час* ДГЭ расходуются нацело и образуются полимеры с $\overline{M}_n \simeq 1000$. На рисунке представлено изменение фракционного состава при адсорбции ДГЭ диэтиленгликоля, содержащего 4,5 вес.% моноглицидилового эфира, на КСС-4 из 0,27 вес.% его раствора в тетрагидрофуране. За первые 3–6 *час* (времена соизмеримы с продолжительностью фракционирования) конверсия достигает 20–40%. Выдерживание до 6 суток не приводит к изменению вида хроматограммы и, следовательно, фракционного состава образующегося олигомера, хотя на хроматограмме заметны следы остаточного ДГЭ.