

следовательно, ε_1 увеличивается, а $\varepsilon_{\text{ост}}$ уменьшается, что согласуется с ходом экспериментальных кривых (рис. 2, кривые 4 и 5).

Изучена также зависимость величины термоусадки ПЭ, облученного дозой 1 МГр, от температуры T и сопоставлена с зависимостью параметра, рассчитанного по формуле (3).

В связи с тем что при изменении температуры наиболее сильно изменяются значения F_a , F_f и \bar{M}_c , величина ε_t^* симбатна параметру $\gamma = F_a F_f T / \bar{M}_c$. Поэтому для сопоставления с экспериментальной величиной ε_t^* использован параметр γ . На рис. 3 приведена зависимость $1 - \varepsilon_t^*$, где ε_t^* — экспериментальная величина термоусадки, от температуры, а также зависимость рассчитанного параметра γ от T . Характер температурных зависимостей, полученных в эксперименте и путем расчета, примерно одинаков (отклонение не более $\pm 10\%$).

Таким образом, выведенные формулы для расчета параметров термоусадки позволяют определять характер изменения этих параметров в зависимости от строения сетки, что было показано в настоящей работе на образцах облученного ПЭ, отличающихся структурой сетки (локализацией химических узлов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией. М.: Энергия, 1975, с. 117.
 2. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 3, с. 296.
 3. Krigbaum W. R., Roe R. J., Smith Jr. K. J. Polymer, 1964, v. 5, № 10, p. 533.
 4. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979, с. 187.
 5. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2727.
 6. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 236, 244.
 7. Будгров В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2675.
 8. Bodily D. M. J. Polymer Sci., A-2, 1972, v. 10, № 9, p. 1709.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3.XII.1981

УДК 541.64 : 542.952

ОБ ОБЩЕЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБАМОИЛКАПРОЛАКТАМОВ

Фролов В. Г.

В работе [1] нами была изучена макрокинетика анионной полимеризации капролактама в присутствии карбамоилкапролактамов различного строения в качестве активаторов и найдены значения кинетических констант для некоторых из этих соединений.

Вместе с тем представляло интерес установить общую закономерность, определяющую изменение скорости полимеризации в зависимости от химического строения ароматических карбамоилкапролактамов, в частности от электронного влияния заместителей в ароматическом кольце. Это явилось целью настоящей работы, которая по существу представляет собой обобщение экспериментальных данных, полученных в работе [1].

В качестве активаторов были использованы следующие соединения: фенилкарбамоилкапролактам (I), $n=1$ ¹; n -хлорфенилкарбамоилкапролактам (II), $n=1$; m -хлорфенилкарбамоилкапролактам (III), $n=1$; m, n -дихлорфенилкарбамоилкапролактам (IV), $n=1$; 2,4-толуилен-бис-карбамоилкапролактам (V), $n=2$; 4,4'-дифенилметан-бис-карбамоилкапролактам (VI), $n=2$; 3,3'-дихлордифенилметан-бис-карбамоилкапролактам (VII), $n=2$; ацетилкапролактам (VIII), $n=1$.

Снимали ИК-спектры растворов изучаемых соединений в четыреххлористом углероде на спектрофотометре «Specord». Концентрации растворов 1 и 0,5 вес.%, толщине поглощающего слоя $1 \cdot 10^{-3}$ и $0,6 \cdot 10^{-3}$ м.

В работе [1] на рис. 1 приведены экспериментальные данные, представляющие собой зависимости температуры $T(t)$ в центре реакционного сосуда. Из рисунка видно, что скорость подъема температуры, а следова-

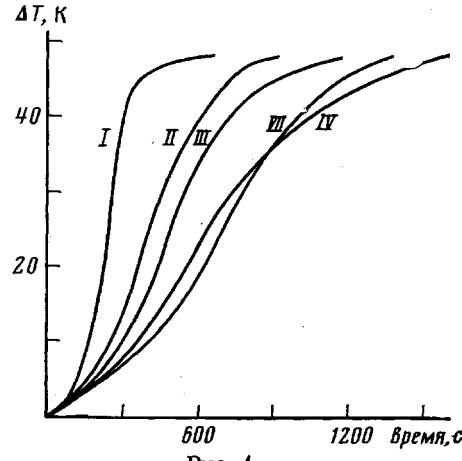


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации $\lg(1/t_{0,4})$ от значений σ для ряда арилкарбамоилкапролактамов

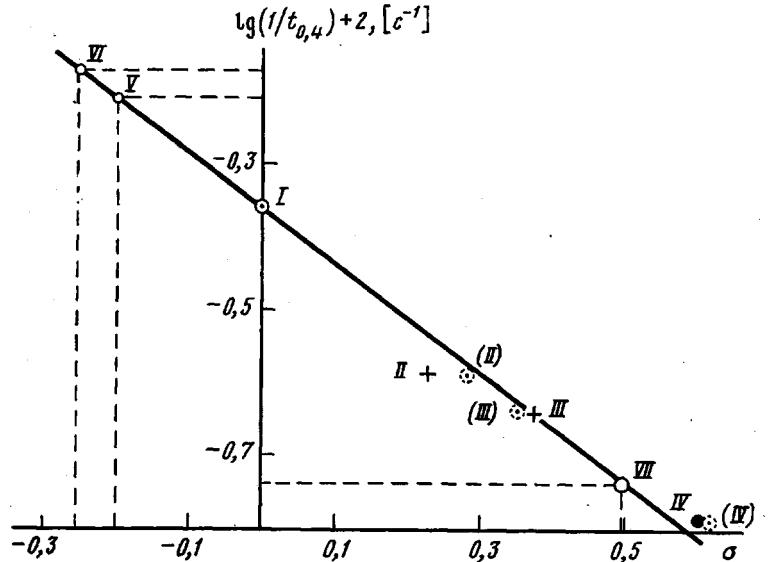


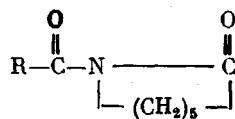
Рис. 2

тельно, и скорость полимеризации, существенно зависят от химического строения активатора при одной и той же концентрации катализатора [K]. Скорость полимеризации в присутствии карбамоилкапролактамов существенно выше, чем в присутствии ацетилкапролактама.

Скорость анионной полимеризации лактамов определяется скоростью присоединения аниона лактама, образующегося при диссоциации катализатора (натрийкапролактама), к активатору. В свою очередь скорость при-

¹ n – функциональность в реакции.

соединения аниона лактама зависит от химического строения активатора, в частности от строения радикала R в активаторе, формулу которого можно представить в виде



Согласно современным представлениям, активирующее действие таких соединений заключается в том, что электроноакцепторные свойства группы

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \end{array}$, в частности радикала R, способствуют усилинию поляризации имидной группы в направлении электрофильного заместителя, тем самым облегчая нуклеофильную атаку аниона лактама на возросший положительный заряд эндоциклической карбонильной группы [2, 3]. Исходя из этого

Значение σ -констант заместителей и $\lg(1/t_{0,4})$ ароматических карбамоилкапролактамов

Активатор	$t, \text{ с}$	$1/t_{0,4} \cdot 10^{-3}, \text{ с}^{-1}$	$\lg(1/t_{0,4}) [\text{с}^{-1}]$	$\sigma[8]$	$\sigma^*[8]$
I	228	4,39	-2,357	0	0
II	384	2,60	-2,585	0,227	0,27
III	438	2,28	-2,642	0,373	0,35
IV	612	1,63	-2,787	0,60	0,62
V	168	5,95	-2,225	-	-
VI	153	6,54	-2,184	-	-
VII	552	1,81	-2,742	-	-

соображения, можно предположить, что значительно более сильное активирующее влияние группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C} \end{array}$ по сравнению с ацильной CH_3-C объясняется более резко выраженнымми электроноакцепторными свойствами фенильной группы.

Однако для ряда карбамоилкапролактамов проявление активирующих свойств выражается иной зависимостью, чем для ациллактамов [4] и дизамещенных карбамоилкапролактамов [5]. Это связано прежде всего с наличием в карбамоилкапролактамах атома водорода у азота.

На рис. 1 показано влияние достаточно сильных электроноакцепторных заместителей в ароматических карбамоилкапролактамах на скорость полимеризации. Такими достаточно сильными электроноакцепторными свойствами обладает атом хлора, расположенный в *мета*- или *пара*-положениях. Как видно из рисунка, введение электроноакцепторных заместителей в ароматическое кольцо фенилкарбамоилкапролактама приводит к уменьшению скорости подъема температуры, а следовательно, и полимеризации, причем уменьшение скорости зависит от положения заместителя в кольце.

Количественной мерой электронного эффекта *мета*- или *пара*-положения в ароматическом кольце по сравнению с атомом водорода может являться значение σ в уравнении Гамметта $\lg(k/k_c) = \rho\sigma$. В таблице приведены некоторые значения σ для данных заместителей. За меру эффективности активаторов можно принять величину $1/t_{0,4}$, т. е. величину, обратную времени $t_{0,4}$, соответствующему изменению температуры ΔT в центре реакционной массы на 20 К по сравнению с начальной температурой полимеризации. Аналогичный прием для оценки эффективности активаторов был использован в работе [5]. В таблице приведены значения $t_{0,4}$ и $1/t_{0,4}$ для начальной температуры полимеризации $T_0=433,2$ К. Во всех случаях концентрация катализатора $[K]=26,7$ моль/м³ и выполнялось условие $[K]=n[A]$, где n — функциональность активатора.

Если построить график зависимости $\lg(1/t_{0,1})$ от значений σ (рис. 2), то изменение скорости полимеризации от введения заместителей подчиняется уравнению Гаммета $\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma$. Это же было показано в работе [6] на примере производных фенилкарбамоилкапролактама в *пара*-положении, выполненной при низких температурах (353,2 К) по ампульной методике.

В то же время из рисунка видно, что точка II, относящаяся к *n*-хлорфенилкарбамоилкапролактаму, недостаточно хорошо ложится на прямую. Лучшие результаты получаются, если воспользоваться не обычными σ -константами, которые учитывают как индукционное влияние заместителей, так и резонансное (мезомерное), а константами σ^0 , которые учитывают только индукционную долю, поскольку хлор обладает небольшим положительным мезомерным эффектом. Значения σ^0 для атомов хлора, находящихся в *мета*- и *пара*-положениях, приведены в таблице. На рис. 2 точки, относящиеся к σ^0 , окружены штриховой линией. Лучшая корреляция, очевидно, связана с тем, что электроотрицательные заместители не оказывают резонансного влияния на реакционные центры, которые определяют общую скорость полимеризации.

Скорость полимеризации в присутствии бифункциональных соединений VI и V выше, чем для соединения I. Это можно объяснить взаимным влиянием карбамоильных групп и соответствующих заместителей в ароматическом кольце. Тогда каждую группу соединений можно рассматривать в отдельности как радикал, имеющий соответствующий заместитель. Для соединения VI таким заместителем является группа

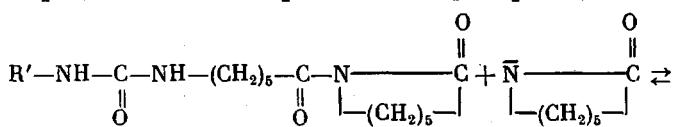
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ (\text{CH}_2)_5 \end{array}$$

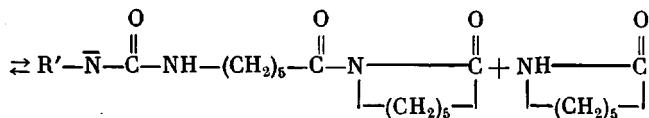
Поскольку скорость полимеризации в его присутствии выше, чем для соединения I, можно предположить, что эта группа обладает электроположительными свойствами, если и бифункциональные карбамоилкапролактамы подчиняются уравнению Гаммета. Это согласуется с лит. данными [7, 8], согласно которым группа $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ обладает электронодонорными свойствами ($\sigma=-0,27$). В случае соединения V электронодонорными свойствами обладает CH_3 -группа ($\sigma=-0,17$) [7, 8].

Из рис. 2 можно определить значения σ для этих соединений. Так, для карбамоилкапролактама VI $\sigma=-0,26$, а для карбамоилкапролактама V $\sigma=-0,20$.

Введение сильного электроакцепторного заместителя в соединение VI на примере карбамоилкапролактама VII приводит к резкому уменьшению скорости полимеризации (рис. 1).

Таким образом, из полученных результатов и данных, приведенных в работе [6] для производных фенилкарбамоилкапролактама, следует, что введение электроакцепторных заместителей в ароматические карбамоилкапролактамы уменьшает общую скорость полимеризации. Вместе с тем в работе [6] показано, что введение сильного электроакцепторного заместителя в карбамоилкапролактам I повышает скорость первого акта присоединения аниона капролактама и наоборот, введение электронодонорных заместителей снижает ее. Однако наблюдаемая противоположная тенденция по общей скорости полимеризации предполагает, что скорость первого акта присоединения — *транс*-ацилирования — не является этапом, контролирующим суммарную скорость полимеризации. Уменьшение скорости полимеризации с увеличением электроотрицательности заместителей в ароматических карбамоилкапролактамах может быть объяснено уменьшением концентраций анионов капролактама [6] по реакции





С увеличением электроотрицательности заместителя R' возрастает кислотность атома азота и образовавшаяся после первого акта мочевинная группировка $-NH-C-NH-$ контролирует весь ход полимеризации.

Следовательно, можно предположить, что для ароматических карбамоилкаапролактамов, используемых в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов, существует определенное соотношение между элек-

троноакцепторными свойствами всей группы $R' - NH - C = O$ в карбамоилкаапролактамах и кислотностью NH -группы, которая приводит к уменьшению концентрации анионов капролактама.

С целью проверки этого предположения изучены ИК-спектры растворов хлорзамещенных фенилкарбамоилкаапролактамов в области $3,5 \cdot 10^5 - 2,9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, т. е. в области валентных колебаний NH -группы [9].

Следует отметить, что спектры ароматических карбамоилкаапролактамов I и VI, относящиеся к NH -валентным колебаниям, подобны и имеют одинаковые частоты поглощения, как показано в нашей работе [9].

Как видно из рис. 3, наблюдается смещение частот поглощений NH -колебаний в низкочастотную область при увеличении электроотрицательности заместителей. Это объясняется возрастанием кислотности атома азота, ослаблением NH -связи, что приводит к подвижности протона. В свою очередь, как отмечалось выше, возрастание кислотности приводит к уменьшению концентрации анионов капролактама.

Таким образом, установлена общая закономерность влияния заместителей в ароматических карбамоилкаапролактамах на их активирующее действие в реакции анионной полимеризации, основанная на использовании уравнения Гаммета.

Рис. 3. ИК-спектры растворов хлорзамещенных карбамоилкаапролактамов I в четыреххлористом углероде

Автор выражает благодарность В. П. Пшеницыной за помощь в получении ИК-спектров и А. Я. Малкину за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С., Алексеиченко Л. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 995.
- Sebenda J. J. Macromolec. Sci. Chem., 1972, v. 6, № 6, p. 1145.
- Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Котельников В. А., Волкова Т. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 10, с. 1856.
- Stehlicek J., Labsku J., Šebenda J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1967, v. 32, № 10, p. 545.
- Falkenstein G., Dörfel H. Makromolek. Chem., 1969, B. 127, № 7, S. 34.
- Stehlicek J., Gerke K., Šebenda J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1967, v. 32, № 10, p. 370.
- Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Мир, 1968, с. 172.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 541.
- Фролов В. Г., Пшеницына В. П., Краснова И. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 758.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
22.XII.1981