

УДК 541(64+49):547.39

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ И ϵ -КАПРОЛАКТАМА

Суханов П. П., Минкин В. С., Глухов В. П., Садова А. Н.

Методами ЯМР изучено строение полимерных комплексов акриловых кислот и ϵ -капролактама, полученных при различных соотношениях мономеров в условиях блочной и растворной полимеризации. Для исследованных комплексов характерно образование разветвленной структуры на основе звеньев карбоксильной и лактамовой природы, объединенных в гомо- и сополимерные цепочки и появляющихся в результате конденсации кислотных и аминных групп с последующим ростом боковых цепей как по ионному, так и по радикальному механизму.

Полимерные комплексы получены при 70° радикальной полимеризацией акриловых кислот (АК) в присутствии ϵ -капролактама (КЛ) в водной среде и в массе [1]. Спектры ЯМР высокого разрешения записывали на спектрометре WP-80 фирмы «Bruker» на частоте 80 МГц (^1H) и 20,115 МГц (^{13}C). Число накоплений (при концентрации растворов ~10 об.%) 40 (^1H) и 4000 (^{13}C) с одноsekундным интервалом между 30°-ными импульсами. Спектры ЯМР широких линий записывали на спектрометре РЯ-2301 с частотой 16,2 МГц. Поскольку полученные результаты справедливы для любых АК, то в работе преимущественно рассматриваются спектры композиций АК и КЛ.

Как следует из рис. 1, при контакте АК и КЛ сигналы $\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ и $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ сдвигаются навстречу друг другу при одновременном появлении относительно слабого сигнала от протонов H_2O , что свидетельствует о протекании обратимой реакции конденсации функциональных групп кислоты и капролактама. Предложенная интерпретация спектров ПМР подтверждается спектрами ^{13}C (рис. 2): здесь наблюдается смещение сигналов углеродных атомов функциональных групп в направлениях, противоположных сдвигам аналогичных сигналов ПМР. Это обусловлено соответствующим перераспределением электронных плотностей в пределах реакционноспособных центров [2, 3], т. е. усилением средней по времени s -компоненты электронной плотности на карбонильном углероде $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и ее ослаблением на $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$, что в свою очередь связано

со взаимной активностью протонов тех же функциональных центров. Одновременно в слабом поле регистрируется сигнал от метиленовых групп ($\delta \sim 133,8$ м. д.) при двойной связи с пониженной плотностью s -компоненты, т. е. в присутствии КЛ заметно возрастает степень ионизации АК. Следовательно, смещение АК и КЛ даже при $\leq 50^\circ$ сопровождается реакцией амидолиза со значительным сдвигом равновесия в сторону исходных продуктов.

Из спектров ПМР полимерных комплексов (рис. 3) следует, что наиболее подвижная и максимально растворимая часть полимерных комплексов (оль-фракция) состоит из молекул КЛ с небольшой добавкой мономерных кислот, относительная концентрация которых меняется в зависимости от соотношения компонентов и условий синтеза. Это подтверждается спектрами ^{13}C (рис. 4). Однако последние имеют ряд особенностей, а именно наблюдаются дополнительные пики рядом с сигналом $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$ лактамового кольца (2), причем в случае полимерного комплекса, полученного в растворе, пик 2 существует без сигналов от остатков АК; хим. сдвиги углеродов второй и четвертой метиленовых групп КЛ кольца почти сливаются в синглет, в то время как в исходном КЛ эти сигналы разделены интервалом $\delta \sim 1,5$ м. д.

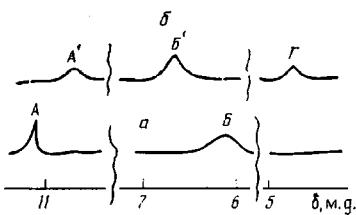


Рис. 1

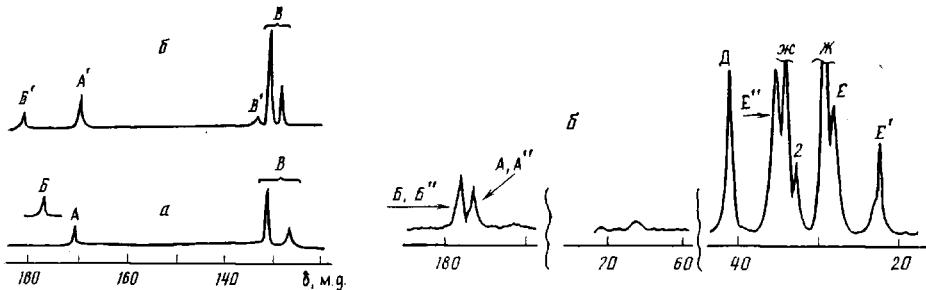


Рис. 2

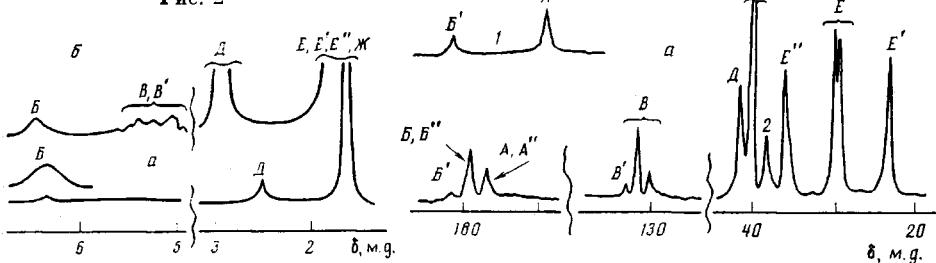


Рис. 3

Рис. 1. Спектры ПМР функциональных групп АК, КЛ (а) и смеси АК+КЛ (б) в CCl_4 при 30° . А= $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$; А'= $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}(\text{H})$;

Б= $\text{R}'-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$; Б'= $\text{R}'-\text{C}(\text{O})-\overset{(+)}{\text{NH}}_{(2)}$; Г= $\text{H}_2\text{O}(-\text{OH})$

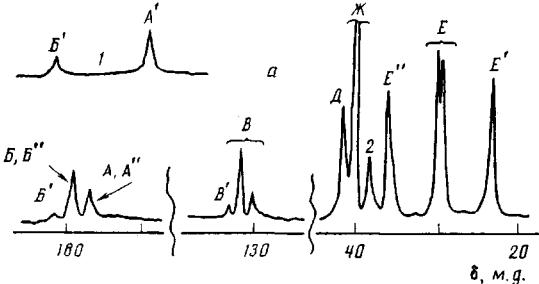


Рис. 4

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C функциональных групп АК, КЛ (а) и смеси АК+КЛ (б) в CCl_4 при 55° . В= $\text{CH}_2=\text{CH}$, В'= $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{H})$

Рис. 3. Спектры ПМР КЛ (а) и золь-фракции полимерного комплекса ПАК – КЛ (1 : 1,75), полученного в массе (б); растворитель – ДМСО, 30° : Д= NCH_2 ; Е= $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$; Е'= $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$; Е''= $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}$; Ж= CH_3 (ДМСО, ДМФА)

Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C золь-фракций ПК исходного состава: а – АК : КЛ=1 : 1,75 (в массе); б – АК : КЛ=1 : 2 (в растворе); 1 – область групп С=О смеси АК+КЛ; 2 – $\sim \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-(\text{OR}'~, \text{OH})$; А''= $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, Б'= $\text{R}'-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$; растворитель – ДМСО (а), ДМФА (б); 55°

Отсюда можно предположить, что в состав золь-фракций полимерного комплекса входят не только молекулы АК и КЛ, но также N-ацилкапролактамовые фрагменты и продукты их гидролиза, но уже по связи N–C(O) КЛ.

Результаты изучения состава золь-фракций полимерных комплексов по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов ПМР представлены на рис. 5, откуда следует, что с ростом содержания КЛ в смеси мономеров увеличивается доля мономерных кислот в золь-фракциях ПК. Соотношение КЛ : АК при прочих равных условиях ниже у комплексов полиметакриловой кислоты. Это соответствует большей концентрации КЛ в гель-фракциях данных комплексов. Для комплексов, полученных в водном растворе, характерна более плавная зависимость состава золь-фрак-

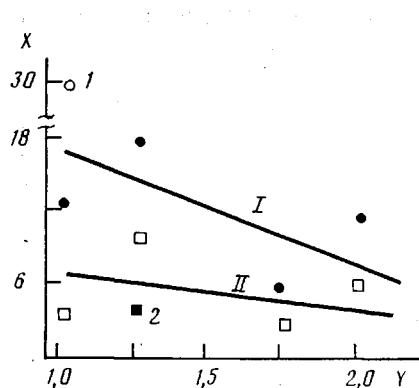


Рис. 5

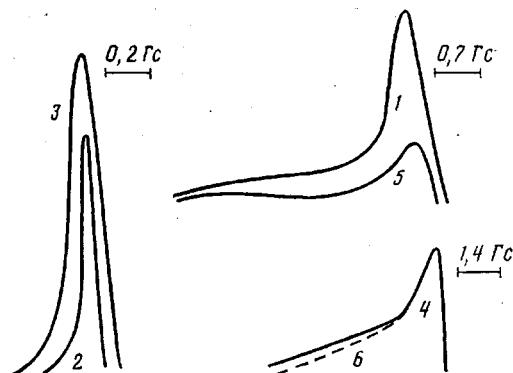


Рис. 6

Рис. 5. Мольный (КЛ : АК) состав золь-фракций X полимерного комплекса по данным ЯМР в зависимости от состава реакционной массы Y при синтезе: I – ПАК-КЛ в массе; II – ПМАК-КЛ в растворе; 1 – ПАК-КЛ в растворе; 2 – ПМАК-КЛ в массе

Рис. 6. Спектры ЯМР широких линий полимерных комплексов ПАК : КЛ = 2 : 1 (в растворе) (1), ПАК : КЛ = 2 : 1 (в массе) (2), ПМАК : КЛ = 2 : 1 (в растворе) (3), ПМАК : КЛ = 1 : 1 (в растворе) (4), ПМАК : КЛ = 2 : 1 (в массе) (5), ПМАК : КЛ = 1 : 1 (в массе) (6); 17–20°

ций от состава смеси реагентов по сравнению с той же функцией для композиций, полученных в массе.

Таким образом, меняя исходную концентрацию реагентов, условия и способ синтеза, можно в широких пределах варьировать соотношение компонентов в обеих фракциях полимерного комплекса. Об этом также свидетельствуют спектры ЯМР широких линий ряда полимерных комплексов (рис. 6), параметры которых приведены в таблице. Как видно из рис. 6, форма линии ЯМР существенно зависит от состава и способа получения комплекса. Судя по спектрам высокого разрешения, широкая компонента линии ЯМР соответствует малоподвижной гель-фракции комплекса. Зная ее населенность и пренебрегая молекулами кислот и кислотными фрагментами в золь-фракциях, можно оценить долю КЛ, попавшего в ту или иную фракцию полимера, а отсюда мольное соотношение КЛ : АК в составе гель-фракций. Подобная оценка достаточно корректна только для полимерных комплексов, полученных в массе, когда суммарный состав композиции не меняется в ходе синтеза. Однако спектры полимерных комплексов, полученных в водном растворе, также способны передать общую тенденцию. Она состоит в том, что с увеличением кон-

Состав гель-фракций полимерных комплексов по данным ЯМР широких линий

Комплекс	Способ получения	Исходный мольный состав (кислота : КЛ)	δH , Гс	ΔH_2^2 , Гс ²	Доля широкого компонента *	Доля КЛ в гель-фракции от общего содержания КЛ в системе	КЛ : кислота в гель-фракции
ПАК-КЛ	В растворе H_2O	2 : 1	1,32	5,28	0,52–0,57	0,17–0,26	1 : (7,7–12)
	В массе	2 : 1	0,15	0,011	–	–	–
ПМАК-КЛ	В растворе H_2O	2 : 1	0,29	0,042	–	–	–
	То же	1 : 1	0,81	8,0	0,43–0,47	0,12–0,18	1 : (5,6–8)
	В массе	2 : 1	0,90	9,0	0,56–0,62	0,10–0,21	1 : (9,5–20)
	То же	1 : 1	0,81	6,1	0,43–0,47	0,12–0,18	1 : (5,6–8)

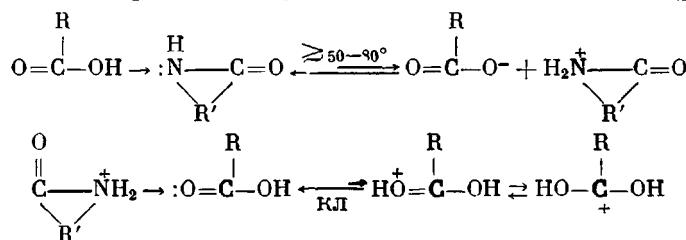
* В связи с неоднозначностью операции разделения линии ЯМР сложной формы на составляющие полученные значения населенности широкой компоненты представлены в виде интервала $[a, b]$, найденного из следующих условий: $a = \delta H_{\text{ш}} - \delta H_y$, $b = \delta H_{\text{ш}}$ соответствует точке первого перегиба контура линии ЯМР при переходе от узкого к широкому компоненту.

центрации КЛ в системе и с уменьшением вязкости среды растет вероятность фиксации КЛ в составе гель-фракций комплекса.

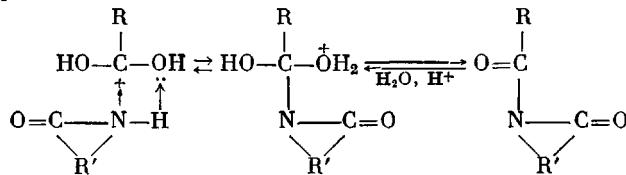
Таким образом, результаты исследований структуры полимерных комплексов в различных условиях свидетельствуют в пользу химического механизма фиксации части молекул КЛ в составе полимерных комплексов.

По-видимому, процесс формирования полимерной системы на основе АК и КЛ складывается из двух параллельных зависимых реакций, механизмы которых, однако, качественно различны: радикальной полимеризации кислот в условиях комплексообразования и стерических ограничений, создаваемых молекулами КЛ [4, 5]; химической фиксации боковых фрагментов поликислотных цепей, составленных из остатков молекул КЛ и кислоты. Эта реакция представляет собой «аномальное» направление обратимой реакции амидолиза [6], которое реализуется преимущественно в ходе и после полимеризации акриловых кислот с соответствующим раскрытием двойных связей $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}, \text{CH}_3)$.

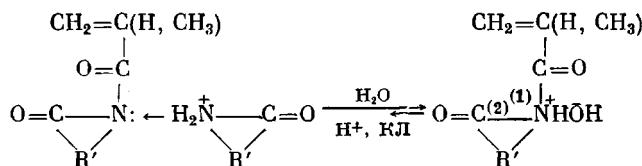
Процесс химической фиксации молекул КЛ начинается с активации кислотной группы протоном, переносимым атомом азота КЛ (рис. 1, 2)



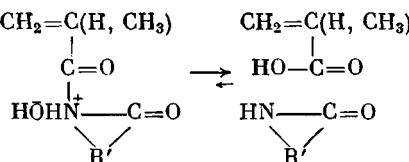
с последующим перестроением карбкатиона и вторичной аминогруппы способом, аналогичным механизму переэтерификации карбоновых кислот и диолов [6]



Однако развитие процесса в обратном направлении неоднозначно и зависит от пути распада аммониевого основания, которое может сформироваться в присутствии карбоновой кислоты и КЛ

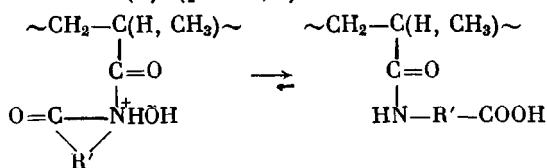


Связь N—C(O) в КЛ (2) должна быть прочнее аналогичной связи между АК и КЛ (1), поскольку последняя контактирует с системой делокализованных π -связей $\text{CH}_2=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, для стабилизации которых может привлекаться некоторая часть электронной плотности соседней с ними N—C(O) связи. Поэтому направление (1) предпочтительнее направления (2) даже в случае протонирования третичного азота



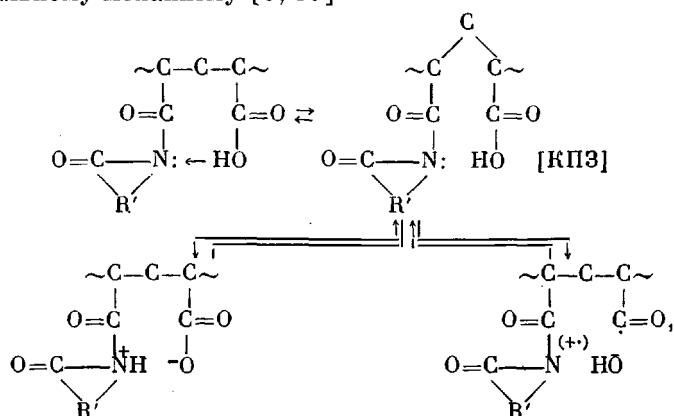
Но после экзотермического раскрытия двойных связей $\text{CH}_2=\text{C}$ вероятность реализации направления (2) становится сравнимой со скоростью

распада по направлению (1) (рис. 3, 4)

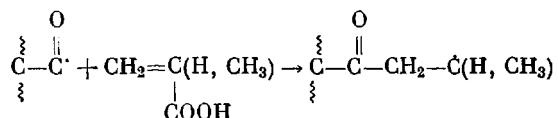


Данная реакция представляет собой аналог процесса гидролиза поливинилпирролидона в кислой среде [7, 8], но протекающего в более мягких условиях и соответственно с меньшим количественным выходом. Это создает предпосылки для дальнейшего роста боковых цепей за счет последующих чередований реакций амидолиза и гидролиза по вновь образовавшимся группам NH и COOH.

В то же время в результате формирования N-ацилкапролактамовых фрагментов создаются предпосылки для возникновения комплексов с переносом заряда, которые в зависимости от условий (температуры, вязкости и полярности среды и т. д.) могут распадаться как по ионному, так и по радикальному механизму [9, 10]

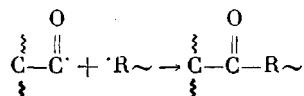


что равносильно появлению реакционноспособных центров соответствующей природы. Они потенциально увеличивают эффективность контакта адгезива с любой поверхностью [11] и влияют на степень и характер разветвленности полимерных цепей



и т. д.

С этим, по-видимому, и связана S-образная форма кинетических кривых образования полимерных комплексов, а также одно из возможных направлений в механизме старения ПК



Таким образом, принятное для изученных композиций наименование «полимерные комплексы» лишь частично соответствует их реальной структуре, в которой существенную роль играют разветвления и редкие сшивки.

ЛИТЕРАТУРА

- Жданов Н. Ф., Кузнецов Е. В., Кулешов В. П., Бударина Л. А., Садова А. Н., Джаникешева Р. К. — Черкассы, 1981. Деп. в НИИТЭХим, № 618 XII — Д-80.
- Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения/Пер. с англ. под ред. Соколова Н. Д. М., 1962. 208 с.
- Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13/Пер. с англ. Сергеева Н. М. М., 1975. 295 с.

4. Кабанов В. А., Топчиеев Д. А. Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1324.
5. Кабанов В. А., Топчиеев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. 224 с.
6. Оудиан Дж. Основы химии полимеров/Пер. с англ. под ред. Коршака В. В. М., 1974. 614 с.
7. Глубиш П. А. Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных. М., 1975. 205 с.
8. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л., 1979. 144 с.
9. Долгопольск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. 252 с.
10. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. 656 с.
11. Садова А. Н., Бударина Л. А., Кузнецов Е. В., Гумеров А. М., Смирнов С. В. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Вып. 6. Казань, 1977. С. 50.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию:
20.V.1986.

**STRUCTURE OF POLYMER COMPLEXES OF ACRYLIC ACIDS
AND ϵ -CAPROLACTAM**

Sukhanov P. P., Minkin V. S., Glukhov V. P., Sadova A. N.

S u m m a r y

The structure of polymer complexes of acrylic acids and ϵ -caprolactam obtained for various ratios of monomers in bulk and solution polymerization has been studied by NMR method. The branched structure is formed on the basis of carboxyl and lactam units united into homo- and copolymer chains formed as a result of condensation of acidic and amine groups and subsequent growth of side chains following both ionic and radical mechanisms.