

УДК 541.64:546.273.325:547.466.1

СИНТЕЗ СМЕСИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРОВ ИЗ *o*-БОРНОЙ КИСЛОТЫ И КАПРОЛАКТАМА¹

© 2006 г. А. Ю. Шаулов*, В. К. Скачкова*, О. Б. Саламатина*, С. Н. Руднев*, А. Н. Щеголихин**, С. М. Ломакин**, У. Eichhoff***, S. Steuernagel***, А. А. Самойленко*, А. А. Берлин*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Bruker-Biospin GmbH
D-76287, Rheinstetten/Karlsruhe, Germany

Поступила в редакцию 14.04.2005 г.
Принята в печать 29.08.2005 г.

Показана возможность модификации полиоксида бора олигомерным амидом при термической дегидратации *o*-борной кислоты и олигомеризации капролактама в совместном расплаве. Исследованы продукты, полученные после предварительной термообработки исходной смеси, содержащей 30 мас. % капролактама. Показано, что основными процессами при $T < 200^{\circ}\text{C}$ являются дегидратация *o*-борной кислоты и гидролиз капролактама с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты. С повышением температуры до $225\text{--}260^{\circ}\text{C}$ преимущественный процесс – это образование полиоксида бора и олигомерного продукта на основе капролактама. Результаты ЯМР ^{11}B позволяют предположить, что химические превращения капролактама протекают на фоне донорно-акцепторного взаимодействия N:B. Двумерный спектр гетероядерной корреляции [^{11}B – ^{1}H] свидетельствует о том, что полученные при термообработке системы представляют собой твердый раствор.

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные полимеры и композиции на основе углеводородных и неорганических полимеров являются современными и перспективными материалами, синтез которых обычно проводят золь-гель методом [1, 2].

Одним из способов, принятых в технологии получения органических материалов, может быть совместный синтез из мономеров, который дает возможность в широких пределах варьировать состав неоргано-органических полимерных систем. Последнее позволяет рассчитывать на создание материалов в значительной мере сохраняющих преимущества каждого из компонентов.

Особый интерес вызывают неорганические полиоксиды, преимуществом которых перед остальными классами неорганических полимеров являются чрезвычайно высокая термостойкость

и устойчивость к окислительным процессам, включая негорючесть, а также возможность для ряда полимеров проводить их переработку в области относительно низких – “органических” температур.

Вместе с тем один из существенных недостатков неорганических полиоксидов – их низкая вязкость разрушения, следствием чего является хрупкость, что значительно ограничивает возможность применения. Поэтому улучшение деформационных свойств неорганических полиоксидов – проблема, решение которой носит принципиальный характер.

Деформационные свойства неорганических полиоксидов могут быть улучшены добавлением в композицию более пластичного органического материала. Возможны различные способы пластификации: встраивание органического компонента в цепь в процессе сополимеризации, а также введение в неорганический полимер пластичного наполнителя или термодинамически совместимого пластификатора.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа № 3).

E-mail: skachkova@polymer.chph.ras.ru (Скачкова Вера Константиновна).

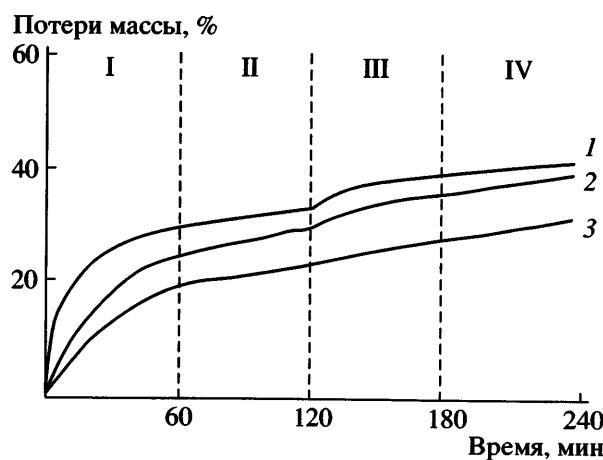


Рис. 1. Кривые изотермического ТГА при ступенчатом повышении температуры: 1 – о-борная кислота; 2, 3 – смесь о-борная кислота : капролактам = 70:30 мас. % (потери массы на о-борную кислоту (2) и на исходную смесь (3). $T = 160$ (I), 180 (II), 220 (III), 250°C (IV).

В настоящей работе рассмотрена возможность создания неоргано-органической полимерной смеси на основе полиоксида бора и полиамида путем поликонденсации в мягких условиях о-борной кислоты (БК) [3–8] и гидролитической полимеризации капролактама (КЛ) [9, 10] при термообработке совместного расплава, что позволяет осуществить синтез без использования растворителей.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

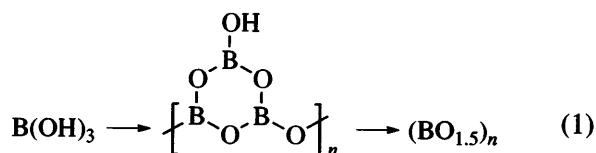
Объектами исследования служили о-борная кислота с $T_{пл} = 171^{\circ}\text{C}$; борный ангидрид с $T_c = 250^{\circ}\text{C}$, капролактам технический с $T_{пл} = 62^{\circ}\text{C}$.

Синтез проводили при 150–255°C и соотношении БК : КЛ = 70 : 30 мас. %. Продукты превращения, полученные при разной температуре, изучали следующими методами: ДСК (дифференциальный сканирующий калориметр DSC-990 "DuPont" при скорости повышения температуры 20 град/мин); ТМА (термомеханический анализатор TMS-2 "Perkin-Elmer" при скорости подъема температуры 10 град/мин, $p = 6.5$ кПа; ТГА (автоматические термовесы АТВ-2, ИХФ РАН, навеска исследуемого вещества составляла 60 мг). Спектры ЯМР измеряли на спектрометре AVANCE 500WB "Bruker" с вращением под магическим углом (частота 12.5 кГц). ИК-спектры снимали с помощью ИК-Фурье спектрофотометра "Perkin-Elmer" (модель 1720) методом диффузного отра-

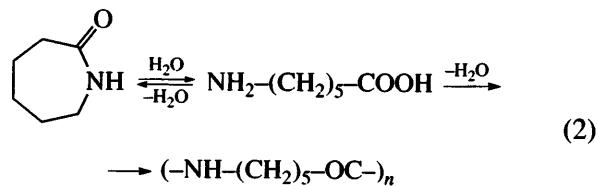
жения–поглощения, используя модифицированную приставку для диффузного отражения "Perkin-Elmer PEDR", по методике [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что образование полиоксида бора при термообработке о-борной кислоты – сложный многостадийный процесс. На начальном этапе термическая дегидратация о-борной кислоты приводит к образованию метаборной кислоты, в процессе поликонденсации которой формируется олигомер, построенный из содержащих гидроксильную группу шестичленных борооксольных колец, соединенных между собой кислородом [3, 4]. Поликонденсация данной структуры сопровождается образованием полиоксида бора $(\text{BO}_{1.5})_n$ – пространственно анизотропной разветвленной макромолекулы с боковыми группами OH [5–8].



Выбор в качестве органического компонента капролактама обусловлен его способностью к полимеризации в кислой среде в присутствии воды при 210–250°C, в том же температурном диапазоне, в котором протекают поликонденсационные процессы с образованием полиоксида бора [12]. Промежуточной стадией при полимеризации капролактама в данных условиях является реакция гидролиза с образованием ε-аминокапроновой кислоты [9, 10]:



Общую динамику процессов в ходе термообработки смеси БК : КЛ = 70 : 30 мас. % исследовали методами ТГА, ДСК и ТМА. На рис. 1 приведены данные изотермического ТГА, снятые при последовательном повышении температуры по ступенчатому режиму (160, 180, 220 и 250°C, выдержка при каждой температуре 60 мин). Из сопоставления кривых 1 и 2, характеризующих потери массы о-борной кислоты и ее смеси с капролактамом,

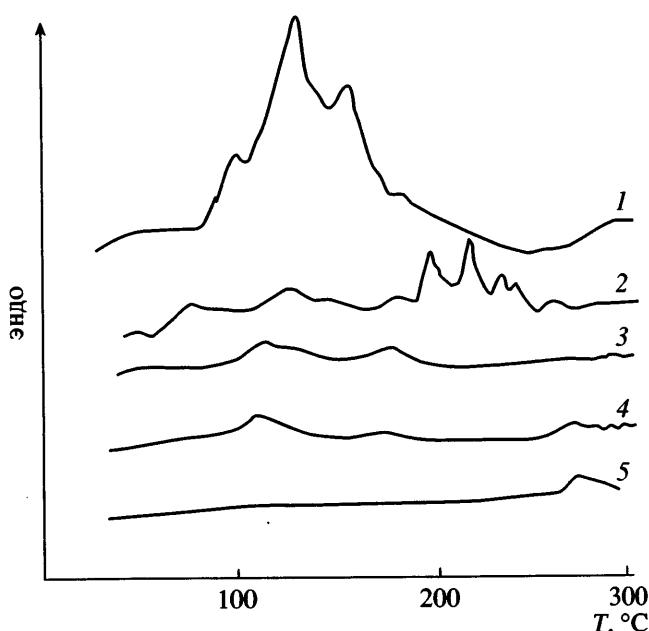


Рис. 2. Кривые ДСК для смеси *o*-борная кислота : капролактам = 70:30 мас. % после термообработки при 150 (1), 200 (2), 225 (3), 250°C (4); 5 – оксид бора. Время термообработки 1 ч.

видно, что кривые ТГА отражают процесс дегидратации находящейся в избытке *o*-борной кислоты, поскольку изменение массы образцов связано в основном с выделением воды. Как следует из рисунка, в диапазоне низких температур происходит наиболее интенсивный процесс дегидратации *o*-борной кислоты, в результате которого образуются промежуточные низкомолекулярные продукты согласно реакции (1).

Одной из причин уменьшения потери массы *o*-борной кислоты в присутствии 30% капролактама может быть его взаимодействие с водой, выделяющейся при дегидратации *o*-борной кислоты, и образование в соответствии с реакцией (2) ϵ -аминокапроновой кислоты [9, 10] (рис. 1).

Заслуживает внимания характеристика состояния смеси в исследованном диапазоне температур. Так, при 180–200°C образуется стабильный расплав. В процессе термообработки при 225 и 250°C наблюдается резкая потеря текучести, отверженный расплав теряет прозрачность и окрашивается в белый цвет. Следует отметить, что при 200°C отверждения не происходит. Для контрольного образца *o*-борной кислоты без капролактама резкой потери текучести и прозрачности не наблюдается даже при $T > 250^\circ\text{C}$. Таким образом, есть все основания предположить, что поте-

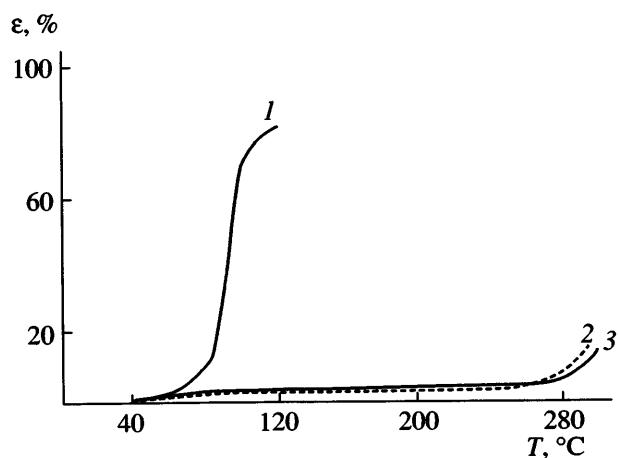


Рис. 3. Термомеханические кривые смеси *o*-борная кислота:капролактам = 70:30 мас. % после термообработки при 200 (1), 225 (2), 250°C (3). Время термообработки 1 ч.

ря текучести расплава связана с полимеризацией капролактама при 225–250°C.

С результатами ТГА хорошо согласуются данные ДСК (рис. 2). Для исходной смеси характерны интенсивные эндо-пики с $T_{\max} = 130$ и 160°C , связанные с удалением воды при дегидратации *o*-борной кислоты. Для идентификации пиков исследовали безводный оксид бора и продукты его частичного гидролиза. На кривой ДСК для композиции предварительно термообработанной при 200°C, интенсивность пиков, связанных с удалением воды, резко падает. Наиболее показательна для данного образца серия пиков в диапазоне 220–260°C, которые могут быть обусловлены полимеризацией капролактама или продукта его гидролиза – ϵ -аминокапроновой кислоты [9, 10]. Кроме того, именно в этом температурном интервале происходит отверждение расплава: пики в указанном диапазоне отсутствуют на кривых ДСК для продуктов, предварительно отверженных при 225 и 250°C.

Предположение о том, что капролактам в смеси с *o*-борной кислотой участвует в поликонденсационных процессах лишь при температуре, превышающей 200°C, подтверждают термомеханические кривые (рис. 3). Как видно из рис. 3, продукт термообработки, полученный при 200°C, размягчается при 85°C , что выше температуры плавления капролактама. Низкая температура размягчения продуктов реакции, полученных при 200°C, может быть связана с невысокой ММ, а также хорошей совместимостью компонентов

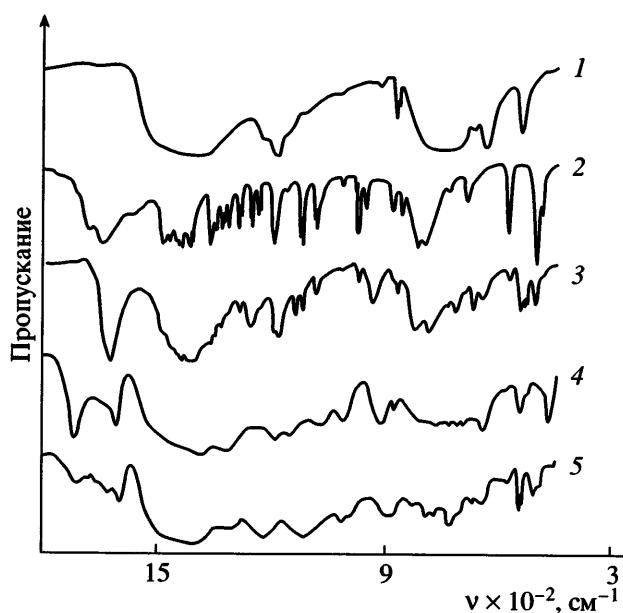


Рис. 4. ИК-спектры: 1 – *o*-борная кислота; 2 – капролактам; 3 – исходная смесь *o*-борная кислота : капролактам = 70 : 30 мас. %; 4, 5 – продукты термообработки смеси при 200 (4) и 255°C (5). Время термообработки 1 ч.

смеси, расплав которых при 200°C представляет подвижный прозрачный раствор. Смеси, отверженные при 225 и 250°C, имеют близкие термомеханические характеристики с двумя областями фазовых переходов, один из которых при ~280°C совпадает с T_c борного ангидрида, а второй с деформацией менее 4% находится вблизи температуры плавления капролактама, что свидетельствует о неполноте его превращения и о присутствии в системе в виде примеси. Высокая температура основного фазового перехода может быть обусловлена двумя факторами – образованием при 225 и 250°C полибороксида и полимеризацией капролактама (реакции (1) и (2)). Следует отметить, что сопоставление кривых ДСК полибороксида и продукта совместной поликонденсации *o*-борной кислоты с капролактамом при 250°C также указывает на близость их T_c (рис. 2, кривые 4 и 5).

Таким образом, из анализа данных ТГА, ДСК и ТМА следует важный вывод, что образование полиоксида бора в процессе термообработки смеси БК : КЛ = 70 : 30 мас. % наблюдается при 225–250°C, а превращения капролактама в том же диапазоне связаны с процессом полимеризации. При термообработке данной смеси при $T \leq 200^\circ\text{C}$ создаются условия для гидролиза капролактама – интенсивное выделение воды и кислая среда.

Структурные характеристики продуктов превращения капролактама в смеси с *o*-борной кислотой при 200 и 255°C исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом на ядрах ^{13}C , ^{11}B , ^1H .

Методом ИК-спектроскопии показано, что в спектрах продуктов, полученных при 200°C, появляются полосы, указывающие на присутствие аминокислоты (1715, 1607 и 1317 cm^{-1}). Полосы 1715 и 1607 cm^{-1} характеризуют соответственно кислотный карбонил и деформационные колебания группы NH_2 в аминокислоте [13]. Полоса при 1317 cm^{-1} была обнаружена у всех простейших аминокислот [14]. В спектрах продуктов, полученных при 250°C, возрастает фоновое поглощение и уменьшается разрешающая способность; интенсивность полос, характерных для аминокислоты, понижается, полосы смещаются в длинноволновую область, что может быть следствием реакции полимеризации (рис. 4, спектры 4 и 5).

Анализ ЯМР-спектров также позволяет сделать вывод о раскрытии капролактамового цикла при 200°C. При сравнении ЯМР-спектров с вращением под магическим углом на ядрах ^{13}C с кросс-поляризацией по ядрам ^1H исходного кристаллического капролактама (рис. 5а) и продуктов термообработки его смеси с *o*-борной кислотой при 200°C (рис. 5б) обнаруживается небольшое изменение хим. сдвигов алифатических углеродов, что обуславливает появление дополнительной линии (ранее совпадавшие сигналы второго и четвертого углеродов разрешились), а резонанс карбонильного углерода сместился в сильное поле (от 181.3 к 177.7 м.д.), что можно интерпретировать как раскрытие цикла капролактама с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты.

В соответствующем спектре ^{13}C образца, полученного при 255°C, появляется нескольких достаточно интенсивных линий в области хим. сдвигов групп C=O , вместо одной, наблюдавшейся ранее в спектрах капролактама и продукта реакции, содержащего ϵ -аминокапроновую кислоту (рис. 5в). Особенно важно то, что сигналы карбонильных углеродов сместились в слабое поле (182.8 и 181.6 м.д.) к значению хим. сдвига для капролактама (181.3 м.д.), что свидетельствует о присутствии фрагментов $\text{N}-\text{C=O}$. Такое изменение спектра может быть отнесено за счет образования при 255°C полимерного продукта на основе капролактама.

Присутствие двух типов карбонильных групп при 182.8 и 181.6 м.д. с соотношением интенсивно-

стей 1 : 2 указывает на преимущественное образование олигомера полиамида $[-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-]_3$, если исходить из предположения, что центральная группа NHCO имеет хим. сдвиг 182.8, а две остальные – 181.6 м.д. Вместе с тем, широкая линия с центром в более сильном поле (около 177 м.д.) может свидетельствовать как об образовании при 255°C набора других продуктов, включающих карбоксильную группу, так и об участии концевой карбоксильной группы олигомерной структуры в химических взаимодействиях, в том числе и межмолекулярных.

Наблюдающееся ухудшение спектрального разрешения указывает на уменьшение степени упорядоченности композиции БК-КЛ после термообработки при 255°C за счет возникновения органического полимера.

Рассматривая химические превращения в системе, следует иметь в виду, что они происходят на фоне донорно-акцепторного взаимодействия бор- и азотсодержащих компонентов смеси.

Анализ ИК-спектров борной кислоты, капролактама и их механической смеси показал, что спектр последней не является суперпозицией спектров исходных компонентов (рис. 4, спектры 1–3). Принципиальные изменения наблюдаются в диапазоне колебаний, характерных для амидной группы. Так, в спектре появляется интенсивная полоса вблизи 1622 cm^{-1} , которой нет в спектрах борной кислоты и капролактама. Присутствующие в спектре капролактама полосы поглощения при 1674 и 1645 cm^{-1} , принадлежащие соответственно валентным колебаниям групп C=O и NH , в спектре механической смеси проявляются на фоне интенсивной полосы при 1622 cm^{-1} лишь в виде сателлитов очень малой интенсивности. В продуктах термообработки смеси при 200°C данная полоса батохромно смещается к 1607 cm^{-1} и теряет интенсивность, а при 255°C смещается к 1595 cm^{-1} .

Известно, что в амидах положение полос, относящихся к колебаниям групп NH , меняется в зависимости от природы внутри- и межмолекулярных водородных связей [13]. Появление интенсивной полосы 1622 cm^{-1} в изучаемой нами системе может быть интерпретировано как образование донорно-акцепторной связи $\text{N} : \text{B}$.

Предположение о донорно-акцепторном взаимодействии $\text{N} : \text{B}$ подтверждается ЯМР-спектрами с вращением под магическим углом на ядрах ^{11}B для оксида бора и продуктов термообработки

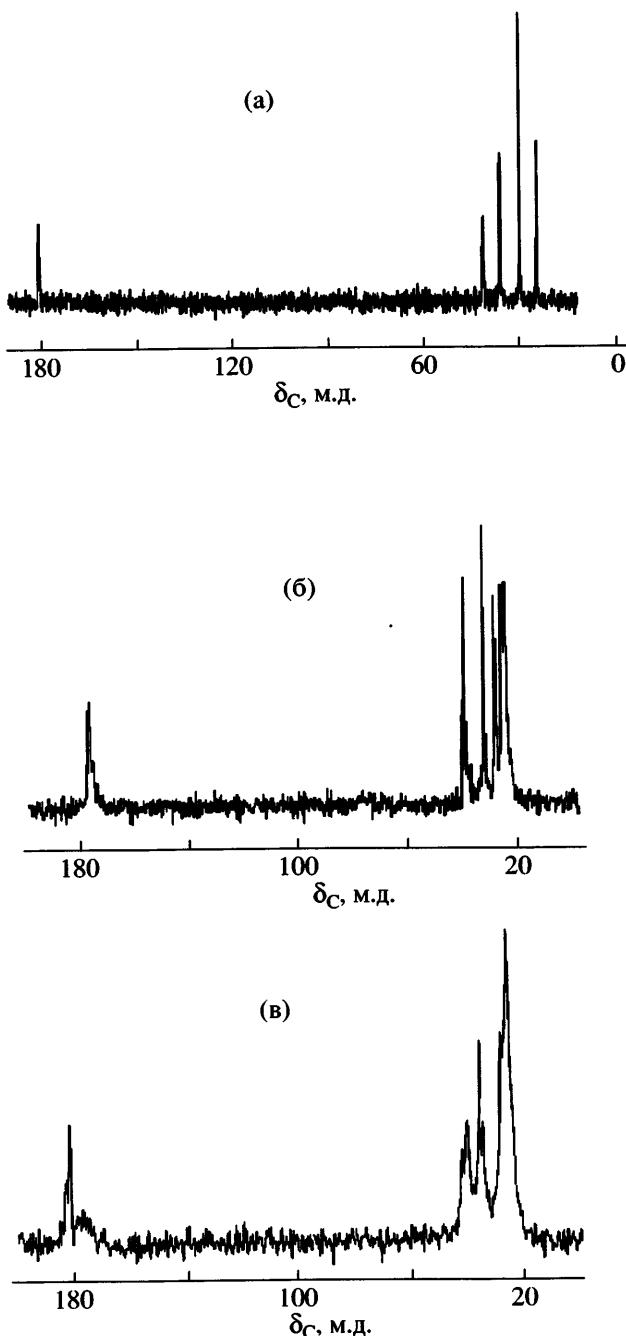


Рис. 5. Спектры ЯМР с вращением под магическим углом на ядрах ^{13}C : а – капролактам; б, в – смесь α -борная кислота:капролактам = 70:30 мас. %, термообработанная при 200 (б) и 255°C (в). Время термообработки 45 мин. Спектры на рис. (б) и (в) сняты при 63°C.

смеси БК-КЛ при 200 и 255°C (рис. 6). На образование донорно-акцепторной связи $\text{N} : \text{B}$ в этих образцах указывает появление нового сигнала ^{11}B в присутствии продуктов превращения капролактама. Смещение в сильное поле и более узкая,

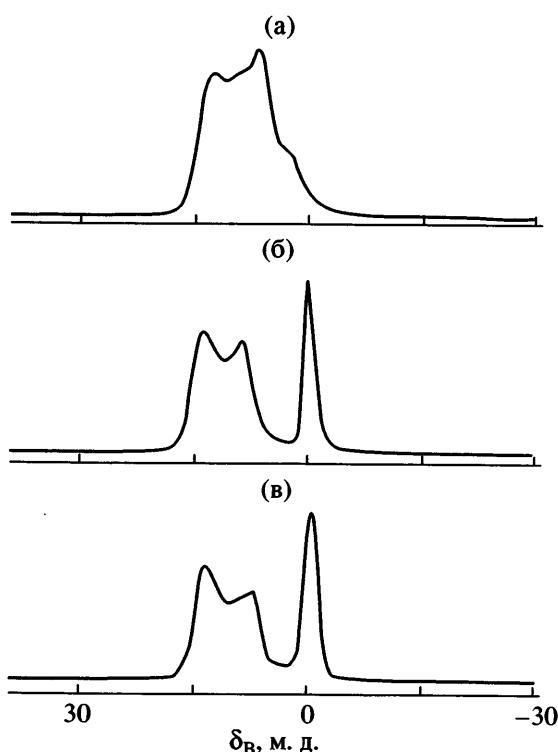


Рис. 6. Спектры ЯМР с вращением под магнитным углом на ядрах ^{11}B : а – оксид бора; б, в – смесь *o*-борная кислота : капролактам = 70 : 30 мас. %, термообработанная при 200 (б) и 255°C (в). Время термообработки 45 мин.

симметричная форма нового сигнала возможны за счет повышения координационного числа бора по сравнению с оксидом бора, что позволяет интерпретировать данный сигнал как образование донорно-акцепторной связи N : B. При этом сравнение доли атомов бора, участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии, с концентрацией атомов азота в смеси, позволяет сделать вывод о том, что все атомы азота взаимодействуют с бором, который находится в избытке.

Исследование изучаемой системы с помощью ЯМР-спектроскопии позволило также сделать заключение о высокой степени гомогенизации продуктов реакции, полученных при 200 и 255°C, о чем свидетельствует не только анализ спектров ЯМР ^{11}B , указывающий на донорно-акцепторное взаимодействие между атомами бора полиоксида и атомами азота, но и двумерный спектр гетероядерной корреляции [^{11}B – ^1H] (рис. 7). Кросс-пики спектра свидетельствуют о том, что все атомы бора контактируют со всеми протонами системы, из чего следует, что данная композиция представляет собой твердый раствор.

Из полученных данных можно сделать вывод, что в результате поликонденсационных процессов при термообработке смеси БК : КЛ = 70 : 30 мас. %

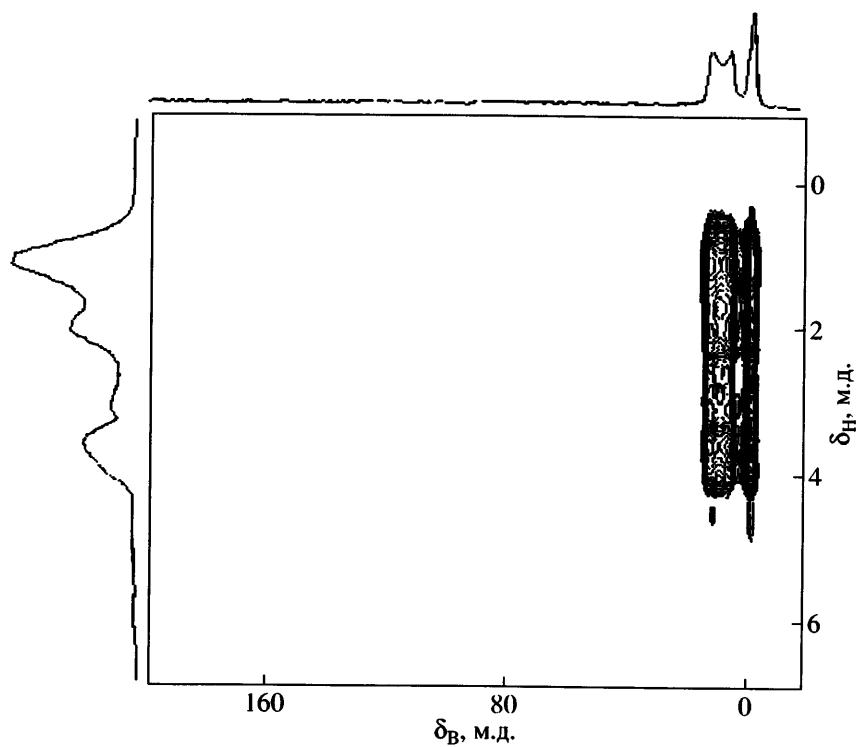


Рис. 7. Двумерный спектр гетероядерной корреляции [^{11}B – ^1H] смеси *o*-борная кислота : капролактам = 70 : 30 мас. %, термообработанной при 255°C. Время термообработки 45 мин.

при 200°C образуется гомогенная низковязкая смесь, состоящая из низкомолекулярных продуктов дегидратации *o*-борной кислоты и ε-аминокапроновой кислоты, которые взаимодействуют за счет донорно-акцепторной связи. При 255°C происходит образование полициклического оксида бора и олигомеризация капролактама, сопровождающаяся резким повышением вязкости расплава и его отверждением, что, скорее всего, обусловлено не столько увеличением ММ каждого из компонентов смеси, сколько образованием межмолекулярных донорно-акцепторных связей. Олигомерный амид в отличие от ε-аминокапроновой кислоты способен выполнять функцию сшивающего агента, содержащего атомы N (более 1), взаимодействующие с бором. Продукт отверждения может быть охарактеризован как твердый раствор.

В работе показана принципиальная возможность получения на основе борной кислоты и капролактама гомогенной неоргано-органической полимерной смеси полиоксида бора и олигоамида из совместного расплава исходных мономеров без использования растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilk Gath L., Wen J. // Organic/inorganic Composites. The Polymeric Materials Encyclopedia. New York: CRC Press. Inc., 1996.
2. Шилова О.А., Шилов В.В. // Труды "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии". Киев: Академпериодика, 2003. Т. 1. Вып. 1.
3. Zachariasen W.H. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 388, 385.
4. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. С. 255.
5. Kracheck F.C., Morey G.V., Merwin H.E. // Am. J. Sci. Ser.5. 1938. № 35-A. P. 380.
6. Тарасевич Б.П., Сироткина Н.З., Ильин А.С., Кузнецов Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 51.
7. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. С. 78.
8. Poch W. // Glastechn. Ber. 1964. B. 37. № 12. S. 533.
9. Коршак В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 155.
10. Саламатина О.Б., Бонецкая А.К., Скуратов С.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 158.
11. Shchegolikhin A, Lazareva O. // Internet J. Vibrational Spectroscopy. 1997. V. 1. Ed. 4. P. 26, 95 (<http://www.ijvs.com>).
12. Коршак В.В., Замятин В.А., Бекасова Н.И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975.
13. Bellamy L. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Bellamy, L.J., The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, London: Wiley, 1961.
14. Koegel R.J., Greenstein J.P., Winitz M., Birnbaum S.M., McCallum R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 21. P. 5708.

Synthesis of an Inorganic–Organic Polymer Blend from Orthoboric Acid and Caprolactam

A. Yu. Shaulov*, V. K. Skachkova*, O. B. Salamatina*, S. N. Rudnev*, A. N. Shchegolikhin**, S. M. Lomakin**, U. Eichhoff***, S. Steuernagel***, A. A. Samoilenko*, and A. A. Berlin*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

***Bruker-Biospin GmbH,
D-76287, Rheinstetten/Karlsruhe, Germany

Abstract—The possibility of modifying boron polyoxide with an oligomeric amide upon thermal dehydration of orthoboric acid and oligomerization of caprolactam in a common melt is shown. The products obtained after thermal pretreatment of the initial blend containing 30 wt % caprolactam are investigated. It is shown that the main processes at $T < 200^\circ\text{C}$ are dehydration of orthoboric acid and hydrolysis of caprolactam with the formation of ε-aminocaproic acid. At more elevated temperatures of 225–260°C, the predominant process is the formation of boron polyoxide and a caprolactam-based oligomeric product. The data of ^{11}B NMR spectroscopy show that the chemical transformations of caprolactam occur against the background of the N:B donor–acceptor interaction. The two-dimensional [^{11}B – ^1H] heteronuclear correlation spectrum indicates that the systems obtained upon thermal treatment are solid solutions.