

Активированная полимеризация ϵ -капролактама аддуктами на основе моноизоцианатов и лактамов различного строения

Багряшов С.В., Хусаинова А.Р.¹

студент

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

endoubleyaci@mail.ru

С целью изучения активирующей способности анионной полимеризации ϵ -капролактама были синтезированы N-замещенные лактамы на основе моноизоцианатов (3-хлорфенилизоцианат, 4-хлорфенилизоцианат, фенилизоцианат) блокированных лактамами различного строения (δ -валеролактамом, α -пирролидоном, ϵ -капролактамом).

С помощью ИК- и ^1H -ЯМР спектроскопии была определена структура полученных соединений, доказанная методом элементного анализа. Данные жидкостной хроматографии показали, что при выбранном способе синтеза образуются продукты со степенью чистоты выше 97%, что говорит о высокой селективности процесса.

В ходе работы было показано, что N-замещенные лактамы являются эффективными активаторами процесса гомополимеризации ϵ -капролактама. Сделан сравнительный анализ их действия в зависимости от строения применявшихся соединений.

Так например, изменение выхода поли- ϵ -капролактама по мере увеличения содержания активатора на основе лактамов и моноизоцианатов различного строения носит экстремальный характер. Оптимальная концентрация активатора составляет 3-5 мол.%. В случае использования δ -валеролактама увеличение содержания активатора приводит к росту скорости процесса полимеризации. При этом происходит увеличение выхода конечного полимера. Характер увеличения выхода полимера в реакционной среде имеет классический вид, то есть в начальный момент времени происходит резкое возрастание выхода полимера с последующим замедлением роста, что объясняется диффузионными затруднениями, возникающими при нарастании молекулярной массы. Если же рассматривать зависимость выхода полимера от мольного содержания активатора в реакционной смеси в случае ϵ -капролактама, то наблюдаются кривые имеющие S-образную форму, что говорит о не активированной полимеризации и свидетельствует о медленном образовании центров роста в системе. При достижении определенного значения выхода полимера кривая выходит на плато, без снижения или увеличения значения выхода. Изучение влияния активирующего действия аддуктов на основе α -пирролидона и моноизоцианатов различного строения показывает, что увеличение содержания активатора приводит к снижению скорости процесса полимеризации. Так как при повышенной мольной доли активатора в реакционной среде появляется большое количество активных центров не способных вступать в реакцию полимеризации мгновенно, вследствие этого происходит снижение молекулярной массы.

Хотелось бы отметить, что природа заместителя у атома азота в цикле лактамов оказывает влияние на активирующую способность, а также местоположение атома хлора. Другими словами, когда расположение хлора ассиметрично в N-замещенном лактаме, время образования растущих центров больше, чем когда он располагается симметрично по отношению к бензольному кольцу.

Механизм активирующего действия N-замещенных лактамов заключается не в возможности их распада под действием температуры на лактам и изоцианат, где последний в свою очередь активирует процесс полимеризации, а в образовании активного центра за счет взаимодействия между катализатором и активатором с раскрытием цикла последнего.

¹ Авторы выражают признательность доцентам, к.х.н. Спиридоновой Р.Р. и Галибееву С.С. за помощь в подготовке тезисов.