

УДК 541.64:542.953

О СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИКАПРОАМИДА

Г. Рейнш, У. Гольке

При гидролитическом инициировании образования поликапроамида из циклического мономера протекают параллельно два основных процесса: катализируемое карбоксильными группами присоединение капролактама к концевым аминогруппам [1] и поликонденсация олиго- и полиаминокапроновых кислот.

Степень полимеризации \bar{P}_n определяется реакцией поликонденсации. В соответствии с законом действия масс для \bar{P}_n существует известная зависимость

$$\bar{P}_n = \sqrt{K_{\text{ПК}} / n_{\text{в}}}$$

где $K_{\text{ПК}}$ — константа равновесия реакции поликонденсации и $n_{\text{в}}$ — мольная доля воды в состоянии равновесия.

$K_{\text{ПК}}$ и $n_{\text{в}}$ зависят, в свою очередь, от других факторов. Например, $K_{\text{ПК}}$, как и все константы реакций с отрицательной энтальпией, понижается при повышении температуры реакции.

Немногочисленные опытные данные, которые можно найти по этому вопросу в литературе, позволяют сделать заключение, что изменение $K_{\text{ПК}}$ с температурой соответствует уравнению Вант-Гоффа (рис. 1, а).

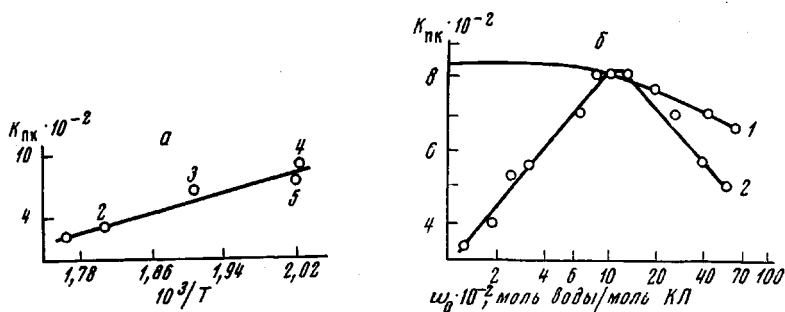


Рис. 1. Литературные данные по зависимости константы равновесия поликонденсации (цифры у точек) от температуры (а) и от исходного содержания воды (б):

1 — 220 [4], 2 — 240° [6]

На величину $K_{\text{ПК}}$ оказывает, кроме того, влияние и содержание воды в системе. Литературные данные об этой зависимости неоднозначны (рис. 1, б).

Величина $n_{\text{в}}$ в закрытых системах определяется исходной концентрацией воды w_0 или линейного мономера (ϵ -аминокапроновая кислота — АК). В открытых системах $n_{\text{в}}$ зависит от температуры и скорости перемешивания или течения расплава полимера.

В настоящем сообщении приведены новые качественные и количественные данные, полученные при синтезе поликапроамида в открытых поликонденсационных системах, а также при систематических исследованиях зависимости $K_{\text{ПК}}$ от T и w_0 в квазизакрытых системах.

Аномальные реакции ацилирования на стадии поликонденсации. При синтезе поликапроамида в аппаратуре, схематически изображенной на

Таблица 1

Концентрация концевых групп в поликапроамиде, определенная объемным* и вискозиметрическим** методами***

Функциональные группы	Концентрация концевых групп, мг-экв/г				Функциональные группы	Концентрация концевых групп, мг-экв/г			
	251°		265°			251°		265°	
	А	Б	А	Б		А	Б	А	Б
NH ₂	23,1	30,0	22,5	41,6	COOH	24,4	16,3	13,4	8,1
NH ₂ [η]	25,4	27,9	20,1	20,9	CO ₂	—	—	2,5	4,9

* [NH₂] — кондуктометрическим методом в смеси фенол:метанол (весовое соотношение 3:1); [COOH] — визуальное титрование в смеси бензиловый спирт:пропанол (объемное соотношение 25:4), индикатор — крезоловый красный.

** [η] по Маттесу [8] в 95,6%-ной H₂SO₄ при 20°. $\bar{P}_n = 0,39 [\eta]^{1/0,79}$ [4].

*** Продолжительность реакции в открытой системе 12 час.; инициатор 0,1 моль АК/моль КЛ; аппаратура — см. рис. 2. А — перемешивание 10 об/мин, 0,5 л/час N₂; Б — 50 об/мин, 4 л/час N₂.

рис. 2, с применением 0,1 моля ди-ε-аминокапроновой кислоты (ди-АК) на моль капролактама (КЛ) в качестве инициатора мы установили, что при скоростях перемешивания порядка 50 об/мин и скоростях пропускания азота порядка 4 л/час разница S_{10} * в содержании концевых амино- и карбоксильных групп значительно превышает пределы ошибок титрования концевых групп (для [NH₂] и [COOH] = 0,5 мг-экв/г). В табл. 1 сведены средние значения концентрации концевых групп для продолжительности реакции 12 час. при 251 и 265°. На рис. 3 показано изменение концентрации концевых групп в ходе реакции поликонденсации при 265°. Из рис. 4 видно, что при обоих видах проведения реакции поликонденсации при 251° процесс протекает в общем как реакция второго порядка.

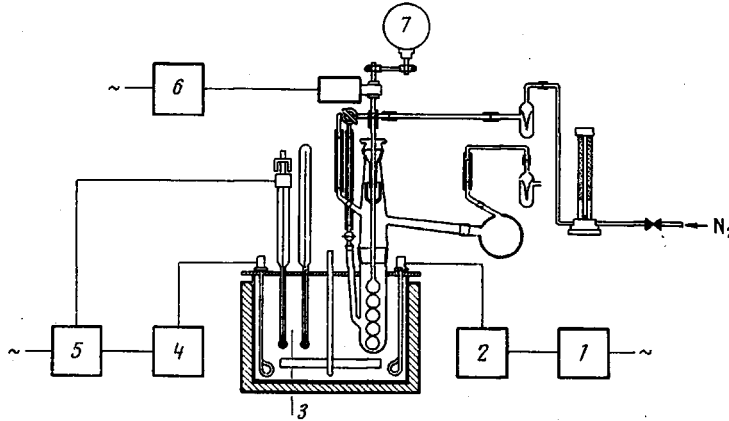


Рис. 2. Схема открытой реакционной системы:

1 — стабилизатор напряжения; 2, 6 — регулирующие трансформаторы; 3 — солевая баня; 4 — датчик импульсов; 5 — реле; 7 — счетчик оборотов

При приблизительно одинаковых условиях это действительно и для поликонденсации ω-аминоэнантовой кислоты, что также показано на рис. 4. Для количественной обработки данных, полученных при проведении этой реакции, Вилотом [10] был уже ранее предложен сложный формальный механизм.

Явления, суммарно представленные в табл. 1 и на рис. 3, охарактеризованы ранее как аномальная дегидратация карбоксильных групп [11].

* S_{10} — среднее квадратичное отклонение из 10 опытов.

При помощи определения содержания воды в полимерах было доказано, что пробы, взятые из систем с небольшими скоростями массообмена, содержали равновесное количество воды, в то время как полимеры, полученные при больших скоростях перемешивания и течения, были совершенно обезвожены.

Полное удаление воды в равновесном состоянии поликонденсации приводит, однако, как это показывает численно-кинетический анализ хода реакции, не к повышению общей скорости реакции поликонденсации, а понижению (табл. 2).

Основными причинами указанного понижения скорости реакции мы считаем уменьшение ацилирующей способности карбоксильных групп, а также пониженную в сравнении с реакциями амидирования скорость побочных реакций ацилирования. О природе этих реакций ацилирования в безводных расплавах поликапролактама нами получены следующие данные.

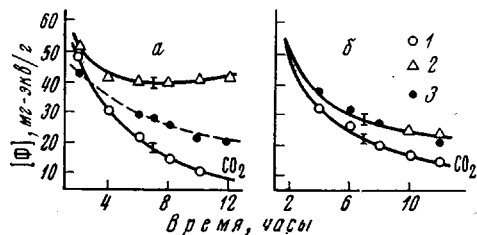


Рис. 3

Рис. 3. Изменение концентрации концевых групп [Φ] в стадии поликонденсации при получении поликапролактама в открытой системе (265°):

1 — найдено [COOH]; 2 — найдено [NH₂]; 3 — вычислено [Φ] по [η]; а — 50 об/мин, 4 л/час N₂; б — 10 об/мин, 0,5 л/час N₂

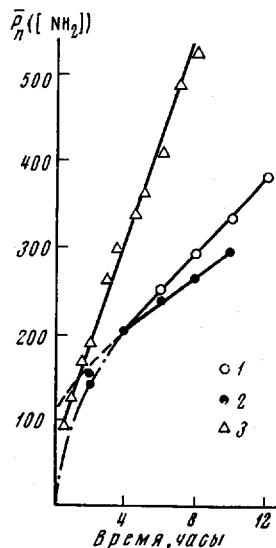
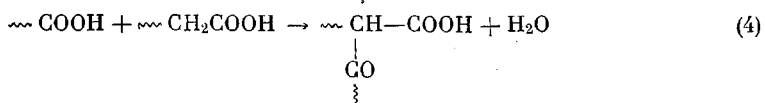
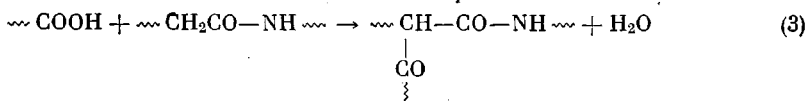
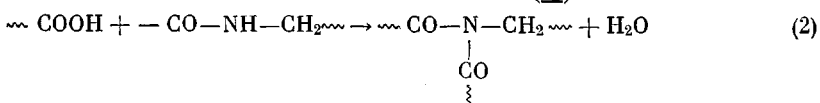
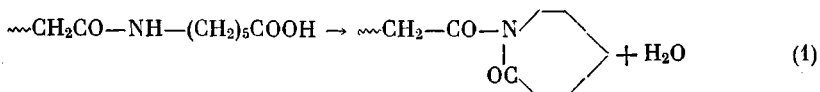


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика поликонденсации полиамида в расплаве:

1 — поликапролактан, 251°, 0,5 л/час N₂, 10 об/мин; 2 — поликапролактан, 251°, 4 л/час N₂, 50 об/мин; 3 — полиаминозвантовая кислота, 256°, высокий вакуум, тонкий слой, по данным [10]

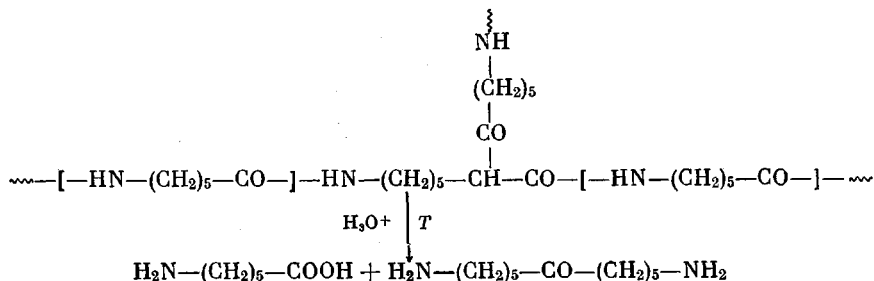
Формально возможны четыре реакции ацилирования, представленные ниже



Реакции (1) и (2) можно сразу исключить, так как аномалия дегидратации носит необратимый характер [11]. Декарбоксилирующее ацилиро-

вание (4) было уже доказано в [12]. Обнаруженные нами явления ацилирования без декарбоксилирования во время реакции могут протекать, следовательно, только по уравнению (3).

При этом образуются остатки 2-(4'-аминобутил)-3-оксо-ε-аминокапроновой кислоты, которые при катализируемом кислотой полном гидролизе должны при декарбоксилировании дать 1,11-диаминоундеканон-6



Этот диаминокетон мы выделили в микроколичествах при помощи ионообменной хроматографии продукта гидролиза пробы, полученной при 12-часовой продолжительности реакции поликонденсации при 251° со скоростью перемешивания в 50 об/мин и скоростью пропуска азота 4 л/час. С этой целью 100 мг свободного от

Таблица 2

Влияние аномальной дегидратации карбоксильных групп на кинетику поликонденсации в тонких слоях поликапроамида при перемешивании их путем вращения реакторов вокруг их оси при 251°

Параметры массопередачи	$k_{II} \cdot 10^4$, г/ммоль·сек	$S(k_{II}) \cdot 10^4$	Параметры массопередачи	$k_{II} \cdot 10^4$, г/ммоль·сек	$S(k_{II}) \cdot 10^4$
10 об/мин 0,5 л/час N ₂	7,0	0,1	50 об/мин 4 л/час N ₂	5,0	0,2

k_{II} — средняя константа скорости реакции второго порядка, S — среднее квадратичное отклонение.

кислоты продукта гидролиза в виде 10%-ного водного раствора подавали на заполненную Вифатитом СР ионообменную колонку. АК удаляли при элюировании 1 л 0,1 н. уксусной кислоты; диаминокетон извлекали 2,5%-ной HCl. Изменение состава фракций контролировали путем непрерывной записи изменений диэлектрической постоянной элюата. Тетрафенилбораты веществ, выделенных из элюата и контрольного 1,11-диаминоундеканона-6, показали одинаковые температуры плавления и отсутствие ее депрессии при смешении. Значения R_f гидрохлоридов выделенного аналитическим путем и синтезированного диаминокетона при нисходящей хроматографии на бумаге в смеси растворителей пропанол — конц. водный раствор аммиака — вода (6 : 3 : 1) [8] были также одинаковы (0,79).

Так как аномальная дегидратация карбоксильных групп приводит к образованию нерегулярных структур в полимерах, ее следует по возможности избегать во всех случаях, когда полученный в промышленном масштабе поликапроамид перерабатывается в конструкционные материалы с очень высокими эксплуатационными свойствами. При научных исследованиях, как, например, при установлении зависимости $[\eta] - \bar{M}_n$, где необходимо получение образцов поликапроамида с различным молекулярным весом, удаление воды, выделенной на стадии поликонденсации, тоже следует проводить осторожно, с тем чтобы получить неразветвленные продукты с одинаковым типом распределения по молекулярному весу.

Исследование $K_{ПК}$. Для установления надежных значений $K_{ПК}$ безводные смеси КЛ с АК нагревали в запаянных ампулах в атмосфере азота (содержание кислорода ниже 0,5 частей на миллион) до установления равновесия превращения мономера и равновесия поликонденсации. Ампулы вращали в аппаратуре, изображенной на рис. 5, вокруг их поперечной оси (10 об/мин). Соотношение объемов расплав : паровое простран-

во в ампулах равнялось 2 : 1. По определению [4] такие ампулы, полностью находящиеся в атмосфере теплоносителя, следует рассматривать как квазизакрытые системы. Абсолютную температуру в бане измеряли платиновым термометром сопротивления и поддерживали с точностью $\pm 0,25^\circ$.

В табл. 3 сведены данные об относительных ошибках измерения примененных аналитических методов.

Способ расчета $K_{пк}$ приведен ниже

$$K_{пк} = \frac{[\text{NH} - \text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_2]}$$

$$K_{пк} = \frac{(P_n - 1) \cdot \bar{P}_n \cdot w}{U}; \quad w = w_0 - [\text{F}]_n;$$

$$[\eta] = 5,12 \cdot 10^{-2} \bar{M}_n^{-0,79} \text{ мл/г [9]},$$

где U — степень превращения капролактама, w — начальная концентрация воды, $[\text{F}]_n$ — концентрация концевых групп, рассчитанная по вязкости.

Во избежание зависимости от возможных изменений концевых групп \bar{P}_n во всех случаях рассчитывали по $[\eta]$. Для каждой пробы, кроме того, объемным методом определяли концентрации amino- и карбоксильных групп.

На рис. 6 показан один пример определения времени, необходимого для достижения равновесия поликонденсации, причем параметрами реакции являлись температура и исходное содержание воды, равное концентрации инициатора (АК). В табл. 4 приведено время до достижения состояния равновесия для исследованных нами пар этих параметров.

Наши измерения показали, что в пределах $0,01 \leq w_0 \leq 0,24$ (w_0 в молях на 1 моль капролактама) при 260° $K_{пк}$ находится в функциональной зависимости от исходного содержания воды.

Из рис. 7 отчетливо видно, что при этом действительно зависимость $K_{пк} = a \lg w_0 + b$. Пробы, полученные при dilatометрических опытах (методика dilatометрии [15]), обрабатывали так же, как и пробы из ампул. Низкие значения $K_{пк}$ при dilatометрии объясняются тем, что паровая фаза в dilatометре настолько мала, что ею можно пренебречь. Следовательно, в dilatометре w равно $w_{\text{эфф}}$,

в то время как в ампулах $w_{\text{эфф}} < w$, так как часть воды (тем большая, чем выше w_0) не участвует в равновесии реакции.

Для объяснения зависимости $K_{пк} = f(w_0)$ мы присоединяемся пока к [6], где принято, что химический потенциал реагирующих веществ изменяется в зависимости от содержания воды. Иной ход функции $K_{пк} = f(w_0)$ в [6] при $w_0 < 0,3$ моля/моль капролактама может быть объяснен только другими методами анализа полимеров, применявшимися в [6].

При исследовании зависимости $K_{пк}$ от температуры неожиданно было установлено (рис. 8), что $\lg K_{пк} = f \frac{1}{T}$ в исследованном диапазоне температур ($225-290^\circ$) не дает непрерывной прямой. Для обеих исследованных концентраций инициатора были получены прямые с изломом. При температурах выше 254° значение $K_{пк}$ понижается быстрее, чем в интер-

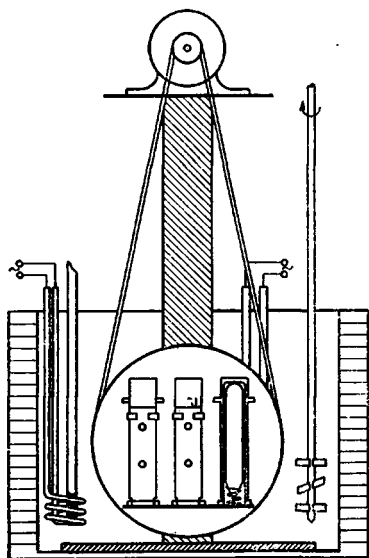


Рис. 5. Схема аппаратуры для исследования поликапролактама в состоянии равновесия

вале между температурой плавления полимера и 254°. Одна из причин этой разницы в изменении $K_{ПК}$ становится ясной при рассмотрении рис. 9. Видно, что, например, при 270° даже при конечных, хотя и малых, содержаниях воды в системе должны начаться аномальные реакции ацилирования. Кроме того, полидисперсность полимера, выраженная отношением $\bar{M}_n[\text{NH}_2]_n / \bar{M}_n[\text{NH}_2]$, больше 1, т. е. распределение полимера по молекулярному весу шире, чем в обычных условиях. Предположение о том, что большая часть коротких цепей в полимере в состоянии равновесия, возможно, образовалась за счет необратимого изменения концевых аминогрупп, подтвердилось при исследовании ацилируемости полимеров N-ацетилкапролактамом в феноле при 100°.

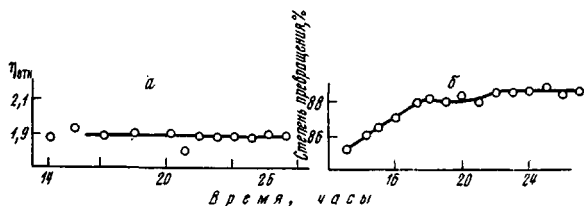


Рис. 6

Рис. 6. Относительная вязкость растворов (а) и степень превращения (б) при достижении состояния равновесия

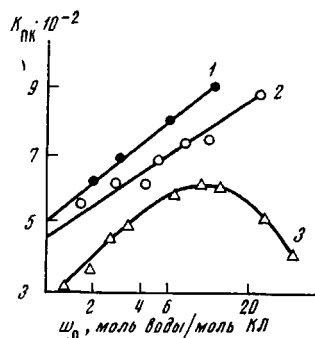


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $K_{ПК}$ от w_0 , построенная на основании собственных данных, полученных в ампулах (1); в dilatометре (2) и по [6] при 260° (3)

Табл. 5 показывает, что при температуре выше 254° в систему попадает дополнительная вода. Она возникает при реакциях образования циклоамидинов, впервые обнаруженных Шлаком в промышленных образцах

Таблица 3

Ошибки методов анализа

Операция	Измеряемая величина	Коэффициент вариации, %	Операция	Измеряемая величина	Коэффициент вариации, %
Взвешивание навески инициатора	43 мг	0,7	Отношение $\eta_{отн}$ — — \bar{M}_n		1,5
Конверсия капролактама	87—90%	0,3	Титрование [COOH]	30—35 мг-экв/г	1,7
Вискозиметрия	1,7—2,1	0,4	Титрование [NH ₂]	30—35 мг-экв/г	1,6

Таблица 4

Продолжительность реакции до достижения равновесия поликонденсации (τ) в зависимости от температуры и исходного содержания воды

$w_0 \cdot 10^{-2}$, моль/моль	T, °C	τ , часы	$w_0 \cdot 10^{-2}$, моль/моль	T, °C	τ , часы
1	230	72	3	270	14
	240	55		290	8
	254	36		230	30
	270	22		254	14
	280	14		270	9
2	290	9	6	290	5
	230	43		254	8
	254	21		254	5
			12		

2. Необходимо учитывать влияние на величину константы равновесия поликонденсации этих побочных реакций, протекающих с выделением воды.

Институт химии полимеров
Берлин

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Докл. АН СССР, 86, 1155, 1952; С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Уч. записки МГУ, 164, 87, 1953; Н. Yumoto, N. Ogata, Makromolek. Chem., 25, 71, 1958; Ch. A. Kruissink, Chem. weekbl., 56, 150, 1960; M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 448, 1961; G. Reinisch, W. Jaeger, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 80, 1962; M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger, J. Schopov, Makromolek. Chem., 54, 183, 1962; G. Reinisch, International Symposium on Makromolekulare Chemistry, Prague, 1965; G. M. Burnett, J. N. Hay, A. J. MacArthur, Soc. chem. Ind. Monograph., 20, 139, 1966; G. Reinisch, Habilitationsschrift, Martin-Luther — Universität Halle — Wittenberg, 1970/71, s. 5.
2. J. L. A. Jansen, Dissertation, TH Delft 1967.
3. J. Dörr, F. Wiloth, Z. phys. Chem., 8, 67, 1956.
4. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 5, 66, 1955.
5. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Van Velden, J. Polymer Sci., 30, 81 1958; C. A. Kruissink, G. M. Van der Want, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., 30, 67, 1958.
6. C. Giori, B. T. Hayes, J. Polymer Sci., 8, A-1, 335, 1970.
7. E. Turska, L. Wolfram, Zesz. nauk. Politechn. Lodzkiej, Chemia, 22, 79, 1958.
8. A. Matthes, J. prakt. Chem., 162, 258, 1943.
9. G. Reinisch, Habilitationsschrift, Martin-Luther — Universität Halle — Wittenberg, 1970/71, s. 60.
10. F. Wiloth, Kolloid-Z., 160, 48, 1958.
11. G. Reinisch, Polymery, 15, 382, 1970.
12. B. Kamerbeek, G. R. Kroes, W. Grolle, Soc. chem. Ind., Monograph., 13, 357, 1962.
13. H. Zahn, B. Wollemann, Melliand Textilber., 32, 927, 1951.
14. K. Becker, F. Sauerwald, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 488, 1965.
15. S. Doubravsky, F. Gekeji, Makromolek. Chem., 105, 261, 1967.
16. P. Schlack, Chem. Geol. Biol., 3, 9, 1965.

ON THE POLYCONDENSATION STAGE IN PREPARATION OF POLYCAPROLACTAM

G. Reinisch, U. Golke

Summary

A kinetic analysis of melt polycondensation of caprolactam is made with and without taking account of anomalous dehydration processes. It is shown by paper and ion-exchange chromatography that in the case of anomalous condensation reactions α -acyl- ϵ -aminocaproic acid is formed. New values of the equilibrium constants K_{pc} have been obtained by specially chosen analytical methods and compared with the available data on the polycondensation equilibrium of caprolactam at 230—290°. The coefficient of dispersity is 2.5%. The dependence of K_{pc} values on the water content at the initial water concentration 20 mol.% is considered as well as the deviations from the linear shape of the K_{pc} curve on the Arrhenius plot.