

УДК 541.64:542.952

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
«КИНЕТИЧЕСКИ ЗАТОРМОЖЕННОГО» ПОЛИКАПРОАМИДА**

Л. Н. Мизеровский

Известно, что вследствие равновесного характера реакции полимеризации капролактама при нагревании демономеризованного поликапроамида (ПКА) в нем вновь накапливается мономер и циклические олигомеры.

Исходя из предположения, что деполимеризация ПКА протекает, главным образом, как реакция аминолиза и ацидолиза последней амидной связи под действием соответствующих концевых групп той же макромолекулы (механизм так называемого «свертывания»), авторы [1] выдвинули принцип «кинетической» стабилизации ПКА, заключающийся в одновременной блокировке концевых амино- и карбоксильных групп макромолекул и превращении их в неактивные группы.

Если иметь в виду предельный случай, т. е. получение «бесконечно» устойчивого к деполимеризации полимера, то указанный принцип, безусловно, верен с тем лишь ограничением, что, в отличие от *цис*-амидных групп капролактама, *транс*-амидные группы линейных амидов способны к переамидированию [2, 3] и, следовательно, очень медленное накопление мономера возможно и в абсолютно сухом ПКА с полностью блокированными концевыми группами.

Если же под «кинетической» стабилизацией понимать получение «кинетически заторможенного», т. е. в принципе нестабильного, но какое-то время практически устойчивого, полимера, то рассмотренная гипотеза не может считаться вполне обоснованной, так как она построена на результатах недостаточно строгого эксперимента и ошибочных представлениях о механизме деполимеризации ПКА, имеющего концевые группы двух сортов.

Прежде всего, необходимо отметить, что образцы ПКА, рассматриваемые в работе [1] как не имеющие концевых амино- или карбоксильных групп, или и тех и других вместе, в действительности не были таковыми.

Поскольку упомянутые образцы ПКА синтезировали в ампулах в присутствии 6,3 мол. % воды и 0,95 и 1,9 мол. % уксусной кислоты и бутиламина или 0,95 и 1,9 мол. % безводного уксуснокислого бутиламина при 260°, легко показать [4], что степень замещения в них NH₂ и COOH-групп на алкиламидные не превышала 50–60 %. Следовательно, вывод авторов [1] о том, что блокировка концевых групп одного сорта способствует лишь незначительному понижению скорости деполимеризации ПКА, является необоснованным.

Признание механизма «свертывания» основным механизмом деполимеризации ПКА приводит к следующему выражению для начальной скорости деполимеризации демономеризованного полимера

$$d[X]/dt = k_a'[NH_2] + k_c'[COOH], \quad (1)$$

где [X], [NH₂], [COOH] – концентрации мономера, амино- и карбоксиль-

ных групп соответственно, а k_a' и k_k' — константы скоростей деполимеризации ПКА по амино- и карбоксильной группам. Приняв в самом первом приближении $k_a' = k_k' = k'$, получим выражение

$$d[X] / dt = k'([NH_2] + [COOH]), \quad (2)$$

в соответствии с которым начальная скорость деполимеризации должна быть пропорциональна сумме концентраций активных концевых групп.

Таблица 1

Результаты обработки данных [5] по уравнениям (2) и (3)

Образец, №	$[H_2O]_0^*$, %	$[NH_2]^* \cdot 10^3$, моль/кг	$[COOH]^* \cdot 10^3$, моль/кг	$(dX/dt) \cdot 10^3$, моль/кг·час	k' , час ⁻¹	k'' , кг/моль·час
1	0,0	99,6	10,2	39,0	0,35	39
2	0,0	11,6	45,9	20,4	0,36	38
3	0,0	17,7	46,3	30,5	0,48	37
4	0,2	28,2	60,6	50,4	0,57	30
5	1,0	54,0	87,2	247,7	1,76	53
6	2,0	78,4	113,7	418	2,19	47
7	10,0	146,6	180,9	1020	3,14	39
8	20,0	183,3	205,6	1330	3,43	35

Среднее: 40 ± 4

* $[H_2O]_0$, $[NH_2]_0$, $[COOH]$ — начальные концентрации воды и концевых групп в расплаве полимера при деполимеризации.

В табл. 1 приведены значения k' , рассчитанные на основе данных Смита [5] по начальным скоростям деполимеризации ПКА с частично блокированными амино- (образец 1) и карбоксильными (образцы 2–8) группами при 250°.

Видно, что k' непрерывно возрастает с увеличением концентрации концевых групп и, следовательно, уравнение (2) не может удовлетворительно описать скорость деполимеризации ПКА, имеющего NH_2 и $COOH$ -группы.

Результаты изучения кинетики и механизма гидролитической полимеризации капролактама, опубликованные в работах [6–11], позволяют считать, что деполимеризация таких образцов должна протекать, главным образом, как реакция внутримолекулярного аминолиза концевой амидной связи, катализируемая карбоксильными группами. В этом случае начальная скорость деполимеризации свободного от мономера ПКА пропорциональна произведению концентраций активных концевых групп [12]

$$d[X] / dt = k''[NH_2][COOH] \quad (3)$$

Результаты обработки данных Смита [5] (табл. 1) хорошо подтверждают справедливость уравнения (3) и свидетельствуют о том, что вода, присутствующая в расплаве полимера, не оказывает какого-либо специфического влияния на ход реакции.

Хотя механизм «свертывания», как это следует из вышеизложенного, не может описать процесс деполимеризации ПКА, имеющего карбоксильные и аминогруппы, он, вероятно, является основным при деполимеризации образцов, содержащих концевые группы какого-либо одного сорта. В соответствии с этим, начальные скорости деполимеризации «кислых» и «основных» ПКА можно представить следующим образом:

$$(d[X]/dt)_k = k_k' [COOH] \quad (4)$$

$$(d[X] / dt)_a = k_a' [NH_2] \quad (5)$$

На основании соотношений (3), (4) и (5) можно провести строгую количественную оценку относительной устойчивости к деполимеризации образцов, имеющих различные концевые группы, т. е. оценить условия, при которых возможно получение «кинетически заторможенного» ПКА, если известны значения констант k_a' , k_k' и k'' .

Анализ данных [5] позволяет получить для 250° $k'' = 40 \text{ кг/моль}\cdot\text{час}$ и $k_k' = 0,093 \text{ час}^{-1}$. Для 220° значения k'' и $(k_a' + k_k')$ можно рассчитать

Таблица 2

Зависимость начальной скорости деполимеризации ПКА, имеющего различные концевые группы, от степени полимеризации при 220 и 250°

Степень полимеризации, \bar{P}	Начальная скорость деполимеризации (%/час) при температуре					
	220°			250°		
	—COOH	—NH ₂	—COOH и —NH ₂	—COOH	—NH ₂	—COOH и —NH ₂
50	0,044	0,015	3,30	0,186	0,064	14,2
100	0,022	0,007	0,84	0,093	0,039	3,6
150	0,014	0,005	0,37	0,059	0,021	1,6
200	0,011	0,004	0,21	0,047	0,017	0,9
250	0,009	0,003	0,13	0,038	0,013	0,56
300	0,008	0,003	0,09	0,034	0,013	0,39

из константы равновесия цикл — цепь и констант катализируемого и не-катализируемого полиприсоединения.

Литература	k'' , кг/моль·час	$(k_a' + k_k')$, час ⁻¹
[7]	8,3	0,029
[8]	10,2	0,485
Среднее	9,3	0,029 *

Так как скорости полимеризации капролактама в присутствии эквимолярных количеств безводных карбоновых кислот и аминов при 230° [13] относятся примерно как 3 : 1, можно принять, что $k_k' \approx 3k_a'$. Тогда, для 220° $k_k' = 0,022$, $k_a' = 0,0073$, а для 250° $k_k' = 0,031 \text{ час}^{-1}$.

На основе приведенных в табл. 2 рассчитанных начальных скоростей деполимеризации образцов ПКА, имеющих только амино- или карбоксильные группы или те и другие вместе, можно сделать следующие выводы.

1. Увеличение степени полимеризации ПКА приводит к существенному уменьшению скорости деполимеризации, особенно в случае полимера, имеющего одновременно концевые группы обоих типов.

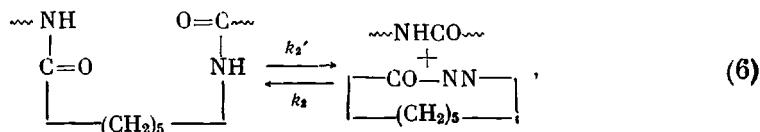
2. Полная блокировка концевых групп одного типа должна обеспечить получение полимера, устойчивого достаточно длительное время. Причем, хотя в принципе «основной» полимер более стабилен, вследствие малых абсолютных значений $(dX/dt)_k$ и $(dX/dt)_a$, он едва ли будет иметь преимущество перед «кислым».

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по относительной устойчивости «кислых» и «основных» ПКА весьма противоречивы [15], что связано, прежде всего, с несопоставимостью условий получения исходных образцов полимеров и проведения их деполимеризации.

* Значение $(k_a' + k_k') = 0,485$ в расчет не принимали, так как оно явно завышено.

** Константы для 250° относятся к суммарному процессу накопления капролактама и циклических олигомеров.

Как отмечено выше, способность линейных амидов к переамидированию вызывает необходимость признания принципиальной возможности деполимеризации ПКА за счет выделения капролактама из любого участка цепи по схеме



которая принимается в ряде работ [6, 16–18]. Однако в качестве прямого экспериментального подтверждения существования этой реакции можно, по-видимому, рассматривать только данные [16] по термической деструкции сополимеров капролактама и гексаметиленадипината и азеланината при 300°.

Если реакция (6) вносит существенный вклад в общую скорость деполимеризации ПКА, то и превращение капролактама в полимер в присутствии безводных амидов должно проходить с достаточно высокой скоростью.

Между тем, данные [7] и [13] показывают, что амиды, устойчивые в расплаве капролактама, или не способны инициировать его полимеризацию, или скорость реакции в их присутствии много меньше, чем в присутствии карбоновых кислот и аминов *.

Следовательно, реакция (6) может иметь в процессе деполимеризации ПКА лишь второстепенное значение.

Несмотря на то, что Вилоту [7] не удалось прямым экспериментом подтвердить протекание реакции (6), он ввел ее в реакционно-кинетическую схему гидролитической полимеризации капролактама и для 220° приводит следующие значения констант скоростей: $k_2 = 1,14 \cdot 10^{-3}$ кг. · моль / час и $k_2' = 5,55 \cdot 10^{-4}$ час⁻¹. Поскольку концентрация амидных связей макромолекул ПКА, способных к переамидированию, практически не зависит от \bar{P} и равна ~8,8 моль / кг, начальная скорость деполимеризации за счет реакции (6) должна составлять величину порядка 0,056% / час. Сравнение этого значения с значениями скоростей деполимеризации «кислых» и «основных» ПКА, приведенными в табл. 2, показывает, что при $\bar{P} > 50$ основной вклад в скорость деполимеризации должна вносить реакция внутримолекулярного переамидирования. Этот вывод не согласуется как с результатами исследования полимеризации капролактама в присутствии безводных амидов [13], так и с очень малыми (0,12–0,3% / час) начальными скоростями деполимеризации ПКА, имеющего только карбоксильные группы, при 250° [5]. По-видимому, значение k_2' , приводимое Вилотом, является существенно завышенным, а достаточно объективная оценка вклада реакции (6) в общую скорость деполимеризации ПКА невозможна без постановки специальных тщательных экспериментов.

Таким образом, проведенное в настоящей работе сопоставление кинетики деполимеризации ПКА, имеющего различные концевые группы, позволяет считать, что «кинетически заторможенным» должен быть полимер, в котором концевые группы, хотя бы одного сорта, переведены в алкил- или ариламидные. При этом практически необходимая степень замещения может быть определена путем решения неравенства

$$k''[\text{NH}_2][\text{COOH}] \leq k_{\text{a}}'[\text{COOH}] + k_{\text{a}}'[\text{NH}_2]$$

Например, для получения стабильного при 250° ПКА со степенью полимеризации 200 необходимо блокировать 95% амино- или карбоксильных групп.

* К результатам Огата [2], согласно которым капролактам может быть довольно быстро превращен в полимер под действием N-гексилстеариламида, следует относиться с известной осторожностью, поскольку в продуктах реакции присутствовали в значительных количествах карбоксильные группы.

Частичное замещение концевых групп (полимер получен в присутствии воды и регулятора молекулярного веса) не изменит устойчивости полимера к деполимеризации, так как вне зависимости от природы и концентрации регулятора, произведение $[NH_2][COOH]$ определяется только равновесным количеством воды в расплаве ПКА в конце полиамидирования [4, 9, 19].

Практически это означает, что «кинетически заторможенным» будет лишь ПКА, подвергнутый доконденсации в вакууме или токе инертного газа в присутствии регулятора и сохраняемый в абсолютно сухой атмосфере.

Выводы

1. На основе литературных данных по кинетике гидролитической полимеризации капролактама и деполимеризации поликаaproамида проведено сопоставление начальных скоростей деполимеризации образцов этого полимера, имеющих различные концевые группы.

2. Показано, что «кинетически заторможенным» должен быть поликапроамид, в котором концевые группы, хотя бы одного сорта, полностью переведены в алкил- или ариламидные.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
1 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Каторжинов, А. А. Стрепихеев, Ж. прикл. химии, 32, 1363, 1959.
2. N. Ogata, Makromolek. Chem., 30, 212, 1959.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 88.
4. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., A12, 761, 1970.
5. S. Smith, J. Polymer Sci., 30, 459, 1958.
6. F. Wiloth, Kolloid-Z., 143, 129, 1955.
7. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 11, 78, 1957.
8. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Velden, J. Polymer Sci., 30, 81, 1958.
9. Ch. H. Kruissink, G. M. Want, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., 30, 67, 1958.
10. D. Heikens, P. H. Hermans, G. M. Want, J. Polymer Sci., 40, 437, 1960.
11. С. В. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., A11, 158, 1969.
12. D. Heikens, P. H. Hermans, S. Smith, J. Polymer Sci., 38, 265, 1959.
13. T. G. Majiguy, J. Polymer Sci., 31, 383, 1958.
14. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1201, 1961.
15. Л. Александру, М. Комая, Т. Ризеску, А. Попович, Химич. волокна, 1962, № 4, 4.
16. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.
17. H. Yomoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 94, 1955.
18. Я. Н. Зельцер, Б. И. Маяров, Укр. химич. ж., 34, 530, 1968.
19. T. G. Majiguy, J. Polymer Sci., 24, 488, 1957.