

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 5

УДК 541.64 : 546.185 : 547.466

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА,
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ БЕЗВОДНОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Ю. С. Пайкачев,
А. Н. Быков

Проведено исследование кинетики катионной полимеризации капролактама, катализируемой безводной H_3PO_4 , в интервале температур 220–240° с концентрацией катализатора 1–4 мол. %. Показано, что реакция имеет первый порядок по мономеру и второй по катализатору, а ее специфической особенностью является быстрое установление стационарной концентрации растущих цепей. Приведены доказательства образования в качестве промежуточного продукта N-фосфорил-ε-аминокапроновой кислоты и обоснована кинетическая схема, включающая стадию дегидратации H_3PO_4 до HPO_3 .

Полимеризацию капролактама, катализируемую безводной H_3PO_4 , изучали неоднократно [1–5], но достаточного обоснованные представления о ее механизме до сих пор отсутствуют.

В настоящем сообщении приведены новые экспериментальные данные по кинетике этой реакции и обсуждается механизм, включающий стадии дегидратации H_3PO_4 до HPO_3 и образования N-фосфорил-ε-аминокапроновой кислоты.

Кинетику реакции исследовали в интервале температур 220–240° и концентрации катализатора 1–4 мол. %. В полном соответствии с данными [1–3], скорость полимеризации существенно возрастает с увеличением концентрации катализатора, но нулевой порядок реакции по мономеру, вытекающий из данных работы [1], не подтверждается. Результаты расчетов (рис. 1, б и 2) свидетельствуют о том, что он равен единице, а зависимость эффективной константы скорости от начальной концентрации катализатора описывается уравнением

$$k_{\text{эфф}} = k_0 [H_3PO_4]_0^2 \quad (1)$$

(численные значения $k_{\text{эфф}}$ и k_0 представлены в табл. 1).

Температурная зависимость k_0 подчиняется уравнению Аррениуса и приводит к значению суммарной энергии активации $26,2 \pm 1,5$ ккал/моль. Второй порядок по катализатору можно, по нашему мнению, рассматривать как доказательство того, что H_3PO_4 выполняет две функции: собственно катализатора и агента, вызывающего зарождение цепей. При этом, в силу того, что общий псевдопервый порядок сохраняется на всем протяжении реакции, постоянство числа растущих цепей должно достигаться уже в самом ее начале.

Представленные на рис. 3 и 4 данные зависимости степени полимеризации от выхода ПКА и концентрации свободного катализатора * от време-

* Определена алкалиметрическим титрованием продуктов полимеризации в спиртовом растворе хлоралгидрата.

ни реакции подтверждают справедливость этого предположения. При объяснении приведенных формально-кинетических закономерностей следует принять во внимание ряд дополнительных фактов. 1. В условиях полимеризации капролактама ортофосфорная кислота способна частично дегидратироваться [1, 4]. 2. Судя по данным, приведенным в табл. 2, концентрация свободного катализатора, определенная алкалиметрическим титрованием полимеризатов в спиртовом растворе хлоралгидрата

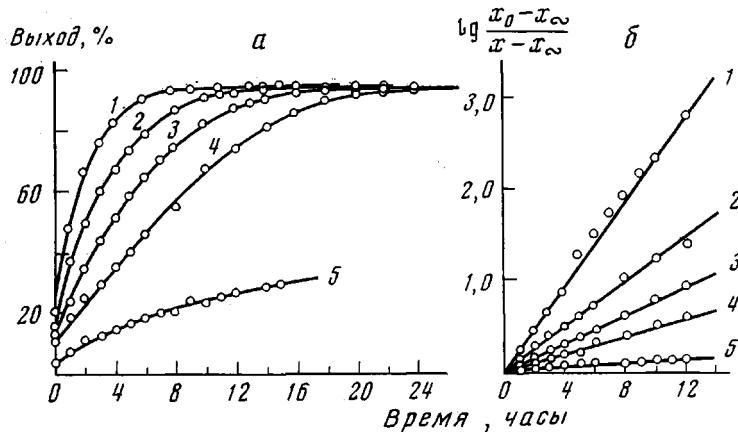
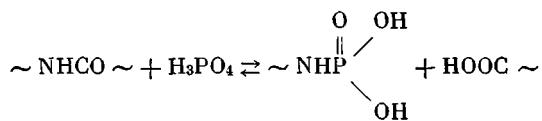


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации капролактама при 230° (a) и результаты их обработки по уравнению первого порядка (б)

Концентрация катализатора, мол.-%: 1 — 4; 2 — 3; 3 — 2,5; 4 — 2; 5 — 1; момент времени 0 соответствует достижению реакционной массой температуры опыта

(титруются только сильнокислые группы) и водно-пиридиновых экстрактов (титруются и слабокислые группы), практически равны, и, следовательно, продуктом дегидратации H_3PO_4 является кислота, не имеющая слабо диссоциирующих OH-групп. З. H_3PO_4 не реагирует с амидными группами поликапролактама, т. е. обменная реакция

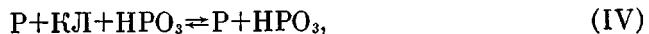


места не имеет [6]. 4. Каталитической активностью обладает только та часть кислоты, которая находится в свободном состоянии, т. е. не связана с макромолекулами поликапролактама [2].

Таблица 1
Влияние температуры и концентрации H_3PO_4 на кинетические параметры полимеризации капролактама

$T, ^\circ\text{C}$	$[H_3PO_4]_0, \text{мол.}\%$	$k_{\text{ЭФ}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_1/k_2, \text{моль}/\text{кг}$	$k_3 \cdot 10^3, \text{кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
220	4,0	$7,3 \pm 0,3$		6,6	1,2
225	4,0	$9,8 \pm 0,5$		$8,1$	1,6
230	1,0	$0,75 \pm 0,06$			
	2,0	$3,2 \pm 0,3$		6,2	
	2,5	$4,7 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,8$	6,1	
	3,0	$7,7 \pm 0,3$		6,8	2,1
	4,0	$13,5 \pm 0,5$		6,8	
240	4,0	$20,9 \pm 1,3$	17,9	6,8	3,6

С учетом вышеизложенного, можно постулировать следующую кинетическую схему реакции:



согласно которой катализитическими функциями обладает очень сильная метафосфорная кислота, а исходная форма катализатора принимает уча-

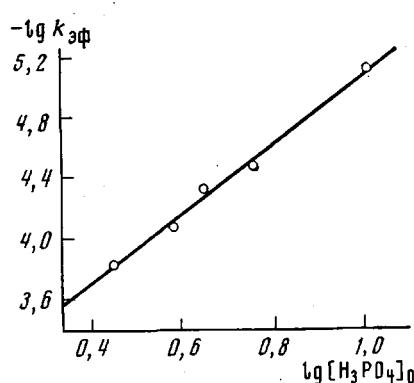


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости от начальной концентрации H_3PO_4

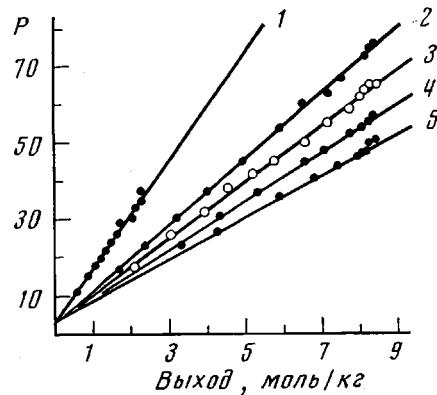


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени полимеризации P от выхода полимера
Концентрация катализатора, мол. %: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 2,5; 4 — 3; 5 — 4

ствие лишь в зарождении цепей по реакции II. При этом константы скоростей присоединения капролактама (КЛ) к промежуточному продукту (В) и полимеру (Р) со степенью полимеризации ≥ 2 (k_3) равны. Если допустить далее, что концентрация продукта В мала вследствие его быстрого исчезновения по реакции III, то реакцию II можно считать практически необратимой, а долю $\text{H}_3\text{PO}_4(\alpha)$, участвующей в ней и в реакции I, опреде-

Таблица 2

Влияние температуры и концентрации H_3PO_4 на свойства полимера, достигшего равновесия цикл — цепь

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$		Общее содержание кислотных групп в полимере ΣH^+ , $\text{z}\text{-экв}/\text{кг}$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{CB}}$, $\text{z}\text{-экв}/\text{кг}$		$[-\text{NH}_2]$, $\text{z}\text{-экв}/\text{кг}$	$[-\text{COOH}]^*$, $\text{z}\text{-экв}/\text{кг}$	P_{COOH}^{**}	\bar{P}	$[\text{КЛ}]_P$, вес. %
	мол. %	з-экв/кг		прямое титрование	экстракция пиридином					
220	4,0	0,684	0,708	0,128	0,134	0,008	0,580	55	51	6,15
225	4,0	0,684	0,667	0,125	0,134	0,011	0,542	53	49	6,40
230	1,0	0,176	—	0,049	0,043	—	—	—	—	—
	2,0	0,348	0,369	0,062	0,065	0,009	0,307	79	86	6,55
	2,5	0,432	0,481	0,075	0,079	0,011	0,406	65	66	6,41
	3,0	0,518	0,500	0,089	0,087	0,011	0,411	57	64	6,52
	4,0	0,684	0,704	0,114	0,110	0,013	0,590	51	45	6,67
240	4,0	0,684	0,705	0,115	0,122	0,014	0,590	49	44	7,00

* $[-\text{COOH}] = \Sigma \text{H}^+ - [\text{H}_3\text{PO}_4]_P$; ** $P_{\text{COOH}} = 100 (\eta_{\text{отн}} - 1)$ [9]; *** $P_{\text{COOH}} = 3/[-\text{COOH}]$.

лять из соотношений

$$\alpha = \frac{k_2 [КЛ]_0 [H_3PO_4]_0}{k_2 [КЛ]_0 [H_3PO_4]_0 + k_1 [H_3PO_4]_0} = \frac{[КЛ]_0}{[КЛ]_0 + k_1/k_2} \quad (2)$$

$$1 - \alpha = \frac{k_1/k_2}{[КЛ]_0 + k_1/k_2}, \quad (3)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей дегидратации H_3PO_4 и фосфоролиза капролактама соответственно. При таком условии стационарные концентрации растущих цепей и катализически активных частиц оказываются пропорциональными $[H_3PO_4]_0$

$$n = \frac{[КЛ]_0}{[КЛ]_0 + k_1/k_2} [H_3PO_4]_0$$

$$[HPO_3] = \frac{k_1/k_2}{[КЛ]_0 + k_1/k_2} [H_3PO_4]_0,$$

а общее выражение для скорости и степени полимеризации принимает вид

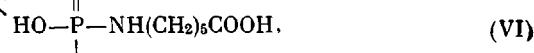
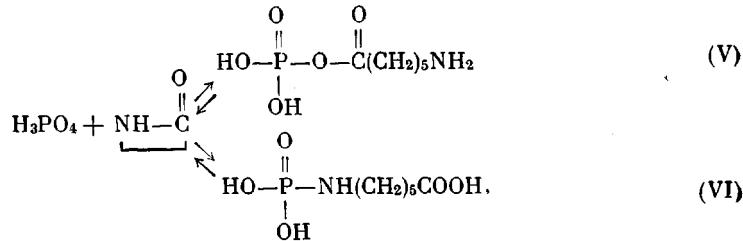
$$-\frac{d [КЛ]}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_2} \frac{[КЛ]_0}{([КЛ]_0 + k_1/k_2)^2} [H_3PO_4]_0^2 ([КЛ] - [КЛ]_P) \quad (4)$$

$$\frac{d \bar{P}}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_2} \frac{[H_3PO_4]_0}{[КЛ]_0 + k_1/k_2} ([КЛ] - [КЛ]_P) \quad (5)$$

Сопоставление уравнения (4) с экспериментально найденным выражением (1) приводит к выводу, что

$$k_0 = k_3 \frac{k_1}{k_2} \frac{[КЛ]_0}{([КЛ]_0 + k_1/k_2)^2} \quad (6)$$

Фосфоролиз капролактама (реакция II) может, в принципе, идти по двум направлениям [2]

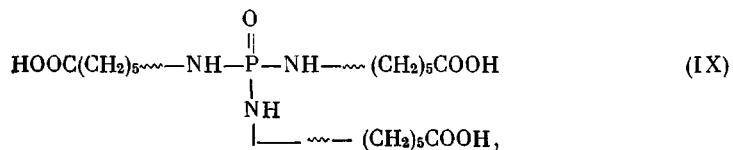
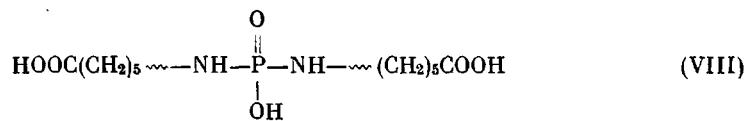
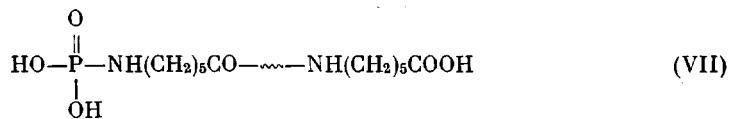


приводящим к образованию смешанного ангидрида (реакция V) и концевых аминогрупп или фосфамида и концевых карбоксильных групп (реакция VI). Однако учитывая тот факт, что концентрация аминогрупп в полимере составляет максимум 3% от концентрации кислых групп, следует считать, что действительному ходу реакции отвечает второе из указанных направлений *.

Этот вывод хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (рис. 5), согласно которым продукт реакции при малой ее продолжительности, полученный в присутствии безводной H_3PO_4 , так же как и «гидролитический» поликапроламид, в котором концевые аминогруппы полностью ацилированы уксусным ангидридом, имеет полосу поглощения при 1705 cm^{-1} , соответствующую валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ свободной карбоксильной группы

* Отсюда следует, что рассматриваемая в работах [4, 5] реакция полимеризации капролактама в присутствии фосфорно-кислого циклогексиламина не является моделью полимеризации, катализируемой безводной H_3PO_4 .

пы [7]. По реакции VI возможно образование макромолекул трех типов



отличающихся расположением остатка катализатора и степенью замещения в нем гидроксильных групп, но характеризующихся равным количеством кислых групп, способных титроваться щелочью в спиртовом растворе. Поэтому если образующиеся в ходе реакции макромолекулы линейны

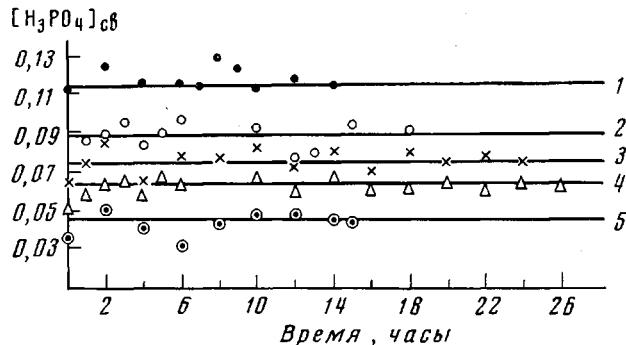


Рис. 4

Рис. 4. Влияние начальной концентрации H_3PO_4 (мол.%) на содержание свободного катализатора в реакционной массе

Концентрация катализатора, моль.%: 1 — 4; 2 — 3; 3 — 2,5; 4 — 2; 5 — 1

Рис. 5. ИК-спектры полимера, полученного в присутствии безводной H_3PO_4 (a) и гидролитического поликарбамида, содержащего только карбоксильные группы (б)

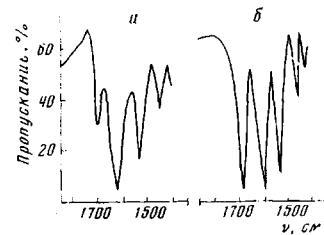


Рис. 5

(тип VII или VIII), то значения среднечисленной степени полимеризации, рассчитанные из вискозиметрических данных ($\bar{P}=100$ ($\eta_{\text{отн}}-1$) [9]) и соотношения $\bar{P}=3/[\sim\text{COOH}]$, должны достаточно хорошо согласовываться между собой. Если же образующиеся макромолекулы нелинейны (тип IX), такого соответствия наблюдаться не должно. Сопоставление значений \bar{P} , приведенных в табл. 2, позволяет считать, что образующиеся макромолекулы имеют линейное строение. Причем исходя из того, что при дальнейшем нагревании в вакууме (остаточное давление $6 \cdot 10^{-2}$ тор) молекулярная масса поликарбамида, полученного в присутствии безводной H_3PO_4 , не увеличивается, мы склонны приписать макромолекулам структуру VIII. Тогда выражение (6) принимает вид

$$k_0 = 2k_3 \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{КЛ}]_0}{([\text{КЛ}]_0 + k_1/k_2)^2} \quad (7)$$

Значения k_1/k_2 и k_3 , вычисленные на основе (7) с учетом данных, приведенных в табл. 2, суммированы в табл. 1. Из них следует, что соотноше-

ние констант скоростей дегидратации H_3PO_4 и зарождение цепей практически не зависит от температуры, и, следовательно, приведенное выше значение энергии активации относится фактически к стадии роста цепи.

Таким образом, можно утверждать, что катионная полимеризация капролактама в присутствии безводной H_3PO_4 заключается в катализируе-

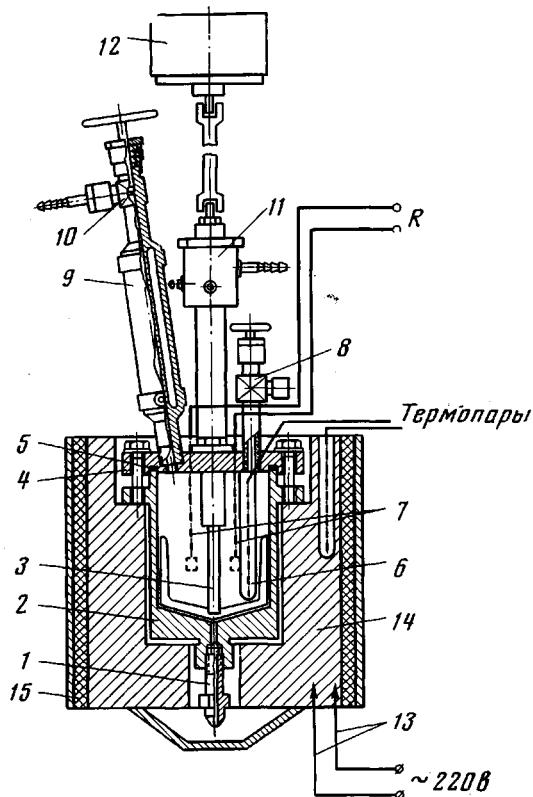


Рис. 6. Схема аппарата для изучения реакции полимеризации:

1 — полый игольчатый вентиль, 2 — цилиндрический сосуд, 3 — мешалка, 4 — болтовые соединения, 5 — тefлоновая прокладка, 6 — гильза для термопары, 7 — электроды, 8, 10 — игольчатый вентиль, 9 — холодильник, 11 — защитная газовая камера, 12 — электромотор, 13 — электрообогрев, 14 — блок терmostата, 15 — асбестовая изоляция

мом HPO_3 ацидолизе мономера карбоксильными группами растущих цепей, стационарная концентрация которых определяется соотношением скоростей дегидратации H_3PO_4 и фосфоролиза капролактама.

Полимеризацию тщательно высущенного над P_2O_5 капролактама проводили в специальном реакторе из нержавеющей стали (рис. 6) в токе (50 см³/мин при объеме газовой фазы 50 см³) очищенного азота, при скорости мешалки 40 об/мин и температуре в обратном холодильнике 98°. Точность поддержания температуры в реакционной массе ±0,3°.

Катализатор — безводную фосфорнокислую соль капролактама получали смешением бензольных растворов капролактама и 85% H_3PO_4 , равной концентрации с последующей отгонкой части растворителя под вакуумом и кристаллизацией соли при охлаждении маточного раствора. Выделенную соль сушили в вакууме над P_2O_5 . Влажность катализатора по Фишеру не превышала 0,04%, а реакционной массы — 0,005%.

Количество непрореагированного капролактама определяли по методике [8], а степень полимеризации — вискозиметрически [9]. Концентрацию свободного катализатора в полимере оценивали двумя методами — потенциометрическим титрованием растворов полимера в смеси метанол — хлоральгидрат 0,04 н. NaOH и экстракцией 30%-ным водным раствором пиридина в течение 1 часа при 100° с последующим

титрованием экстракта 0,04 н. NaOH [6]. Общую концентрацию кислых групп в полимере рассчитывали из результатов обратного титрования растворов в бензиловом спирте в присутствии фенолфталеина. Относительная ошибка определения $\pm 3,5\%$.

Образец поликарбоната, содержащего только карбоксильные группы, получали гидролитической полимеризацией капrolактама и последующим ацилированием аминогрупп бензольным раствором уксусного ангидрида [10]. ИК-спектры с пересаженных порошков полимера снимали на приборе UR-20 в виде таблеток с KBr.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
11 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Geleji, A. Szafner, Z. Holly, L. Szollar, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 487.
 2. F. Geleji, A. Szafner, J. Polymer Sci., 58, 955, 1962.
 3. F. Geleji, A. Szafner, Z. Holly, Chemifaser Symposium, Berlin, 1963, 273.
 4. G. Reinisch, U. Gohlke, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 87, 1968.
 5. G. Reinisch, U. Gohlke, Faserforsch. und Textiltechn., 23, 415, 1972.
 6. Н. В. Шоличев, Диссертация, 1975.
 7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
 8. Л. Н. Мизеровский, А. Н. Быков, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 9, 946. 1966.
 9. H. Ludewig, Chem. Technik, 1952, № 4, 523.
 10. S. Smith, J. Polymer Sci., 30, 459, 1958.
-