

УДК 541.64:547.466.1

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

Хайтин Б. Ш., Вольф Л. А.

Рассмотрены особенности электронного строения, а также полярность амидной связи в молекулах лактамов и зависимость реакционной способности лактамов от числа членов в цикле, вида и места расположения заместителей. На основании этих данных предложен механизм полимеризации лактамов, при котором раскрытие цикла в присутствии различных веществ катализируется нуклеофильными частицами, образующимися в реакционной массе. Показано, что дальнейшее полиприсоединение мономера к макромолекулярным цепочкам также катализируется нуклеофильными частицами и происходит по активным центрам, роль которых играют образующиеся в системе имидные группы. Приведены опытные данные, подтверждающие реальность предложенного механизма.

К настоящему времени изучены свойства и структура лактамов, широко используемых для промышленного получения полиамидов. Накопленный обширный экспериментальный материал по полимеризации лактамов позволяет уточнить механизм реакции и объяснить с новых позиций особенности полимеризации различных лактамов.

Поскольку атом кислорода обладает высокой способностью акцептировать электроны, его атомные орбитали (АО) могут быть представлены следующим образом: $1S^2 2S^2 2P_x 2P_z^2$. Соответственно АО атома углерода, образующего карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$, должны иметь вид $1S^2 2S^2 2P_x 2P_y^2$, и связь между атомами С и О в этой группе должна обеспечиваться парой $2P_y^2$ атома углерода. Учитывая, что в углеводородных соединениях жирного ряда имеет место, как правило, Sp^3 -гибридизация АО углерода и, кроме того, принимая во внимание, что образование молекулярных орбиталей (МО) возможно лишь при перекрывании Sp^3 -орбитали с $2S$ -орбиталью и что амидная связь компланарна [1], следует допустить гибридизацию АО атома азота $1S^2 2S^2 2P_x 2P_y 2P_z^2$. С учетом сказанного образование амидной связи в молекуле лактама должно происходить за счет перекрытия P_x АО атомов азота и углерода. Помимо этого, становится возможным образование еще одной связи между этими атомами, а именно, за счет свободной АО атома углерода и $2P_z^2$ электронной пары атома азота. Такая делокализация свободной электронной пары атома азота обусловливает, по нашему мнению, высокую стабильность амидной связи, которая, как известно, не разрушается как при радиолизе лактамов [2], так и при длительных термических воздействиях в отсутствие веществ, инициирующих полимеризацию лактамов [3].

Разумеется, что положение делокализованной пары по отношению к атомам N и C амидной связи будет зависеть от метиленовой цепочки в цикле, наличия заместителей у членов цикла, их месторасположения по отношению к амидной связи и их индуктивных свойств. С увеличением длины метиленовой цепочки в цикле вследствие изменения индуктивности следует ожидать изменения полярности амидной связи в лактаме. Для про-

верки этого нами произведены расчеты по известной методике Хюкеля [4]. Результаты расчетов представлены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением числа метиленовых групп в цикле сначала происходит уменьшение величины положительного заряда у атомов С и N амидной связи (α -пирролидон и α -пиперидон), а затем увеличение положительного заряда для циклов с большим числом членов. Это находится в соответствии с результатами опубликованных работ по изучению свойств лактамов. Так, частота ИК-поглощения группы $=C=O$, характеризующая прочность амидной связи, по определению Огата [5], убывает в ряду α -пирролидон $>$ α -пиперидон $>$ ϵ -капролактам. Изменение же величины положительного заряда у атома азота для различных лактамов совпадает с изменением их реакционной способности, которая, как показали Иода и Мияке [6], понижается в ряду: ξ -энантолактам $>$ ϵ -капролактам $>$ α -пирролидон $>$ α -пиперидон.

Эти результаты также подтверждаются изучением потенциалов фотополионизации бутиrolактама, валеролактама и ϵ -капролактама, описанными в работе [7]. Изменение потенциалов ионизации указанных лактамов в

Значение положительного заряда на атомах N и C амидной связи для четырех-восьмичленных лактамов

Наименование лактама	Заряд атома, ед. заряда		Число членов в цикле
	N	C	
Азетидинон	0,5035	0,89	4
α -Пирролидон	0,346	0,0526	5
α -Пиперидон	0,12	0,3092	6
ϵ -Капролактам	1,43	0,946	7
ξ -Энантолактам	1,907	0,6974	8

этой работе объясняется зависимостью взаимодействия между $2P_z$ -электронами азота и π -электронами карбонильной группы лактама от числа членов циклов, что в свою очередь изменяет как характер и конфигурацию двоесвязанности в амидной группе, так и величины зарядов атомов N, O и C.

При наличии у членов цикла молекулы лактама заместителей последние оказывают существенное влияние на его реакционную способность. Так, при инициировании полимеризации водой или солью адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (АГ) все С-монометил- ϵ -капролактамы полимеризуются, причем скорость полимеризации уменьшается по мере приближения метильного заместителя к группе $=C=O$ [8]. Полимеризуются также 7-алкил- ϵ -капролактамы (7-этил-, 7-пропил-), однако с увеличением размера заместителя способность к полимеризации уменьшается [9]. Увеличение же размера заместителя в положении 5 приводит к резкому снижению полимеризационной способности лактама (например, 5-этил- ϵ -капролактам полимеризуется только на 35%), либо совершенно инактивирует лактам (например, 5-пропил-, 5-фенил- и 5-*n*-гептил- ϵ -капролактамы не полимеризуются). Аналогичные результаты получены при изучении полимеризационной способности монозамещенного ϵ -капролактама, содержащего обладающий $+J$ -эффектом заместитель — метильную группу в различном по отношению к NH-группе положении. При этом время для достижения равновесия в присутствии 0,5 мол.% натрийкапролактама составило соответственно для α -замещенного 15–20 час., β =1–1,5 часа, γ =1,5–2,5 часа, δ =4–6 час., ϵ =12–14 час. [10].

Наибольшее влияние оказывает наличие заместителя с $+J$ -эффектом у атома азота. Так, N-метил- ϵ -капролактам вообще не полимеризуется, а N-метил- ξ -энантолактам, хотя и полимеризуется, но его реакционная

способность значительно ниже, чем у соответствующего незамещенного лактама [11]. С увеличением же размера цикла влияние N-замещения ослабевает, и N-метилкаприллактам, как и N-бутил- и N-бензилкаприллактамы, полимеризуются нацело в присутствии кислот, солей аминов и воды [12, 13]. В то же самое время наличие у членов цикла заместителя, обладающего *J*-эффектом, например COOH-группы, как и следует ожидать, если учитывать описанные выше особенности строения амидной связи в молекуле лактама, существенным образом повышает его реакционную способность. Так, 4-карбокси-2-пирролидон и 4-карбокси-2-пиперидон полимеризуются при нагревании до 200° в отсутствие каких-либо активаторов [14], хотя незамещенные α -пиперидон и α -пирролидон полимеризуются с трудом и только в присутствии очень активных щелочных катализаторов. Если принять во внимание особенности строения молекулы лактама, то становится возможным с новых позиций уточнить механизм инициирования его полимеризации.

Большинство исследователей полагает, что механизм раскрытия цикла зависит от вида катализатора, применяемого для инициирования полимеризации. Соответственно различают гидролитический (активатор — вода), катионный (активатор — кислоты и безводные соли аминов) и анионный (активатор — щелочные и щелочно-земельные металлы и их соединения) механизмы полимеризации.

При этом полагают, что в присутствии воды при полимеризации лактама, например ε -капролактама, на первой стадии процесса образуется ε -аминокапроновая кислота, а последующий рост макромолекулы происходит за счет полиприсоединения мономера и поликонденсации макромолекул, катализируемых образующимися в процессе полимеризации концевыми амино- и карбоксильными группами. Между тем тщательно выполненные исследования этого не подтверждают. Так, проведенный нами анализ кинетических данных процесса полимеризации ε -капролактама в присутствии воды показывает, что отсутствует соответствие между содержанием концевых NH₂- и COOH-групп в реакционной среде и скоростью конверсии мономера. Такой же вывод сделан авторами работы [15], показавшими, что скорость конверсии ε -капролактама в присутствии воды увеличивается за определенный промежуток в значительно большей мере, чем концентрация концевых групп. Другие авторы [16, 17] показали, что в отсутствие воды ни гексаметилендиамин, ни адипиновая кислота не катализируют полимеризацию. По нашему мнению, если учитывать особенности строения молекулы лактама, то следует ожидать, что активным центром реакции полимеризации ε -капролактама должны быть имидные группы, как это имеет место в случае проведения полимеризации в безводных системах (иницирование щелочными и кислотными веществами). Наличие таких соединений в водосодержащих реакционных системах показано в работе [18], а также нами при проведении ИК-спектроскопических исследований смесей ε -капролактама с 1% воды без нагревания и после нагревания их при 260° в течение 0,5; 1 и 2 час. (рис. 1).

Как видно из рис. 1, уже спустя один час после начала нагревания системы при 260°, отмечается поглощение при частоте 1696 см^{-1} , соответствующее поглощению N-аминокапролактама, которое с увеличением выдержки до 2 час. усиливается. При этом момент появления поглощения при частоте 1696 см^{-1} совпадает с моментом резкого увеличения скорости конверсии капролактама.

Кроме этого, нами установлен факт ускоряющего действия имидогрупп на процесс конверсии ε -капролактама при изучении его полимеризации в присутствии различных смесей, состоящих из H₂O, бензойной кислоты и N-ацетилкапролактама в различных сочетаниях. Результаты этого исследования приведены на рис. 2. Все это приводит нас к выводу о том, что иницирование полимеризации ε -капролактама в присутствии воды происходит аналогично инициированию в безводных системах при использо-

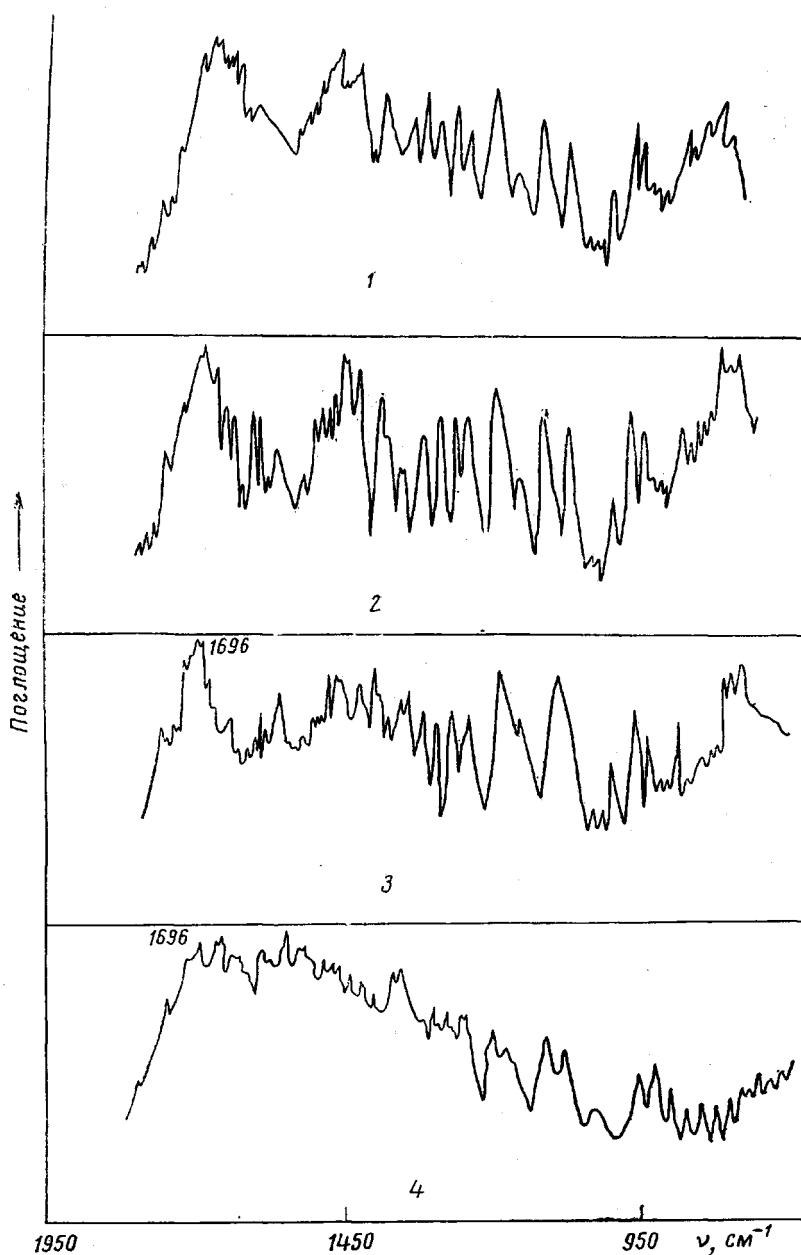
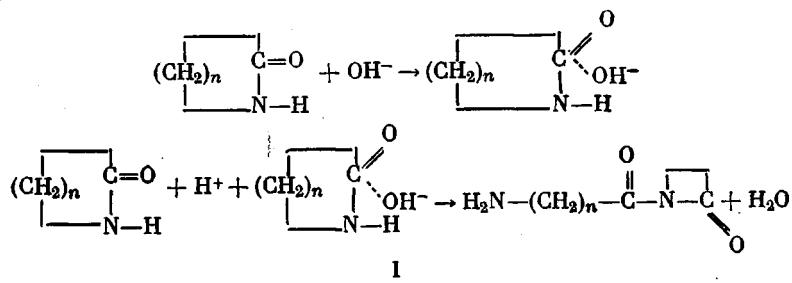


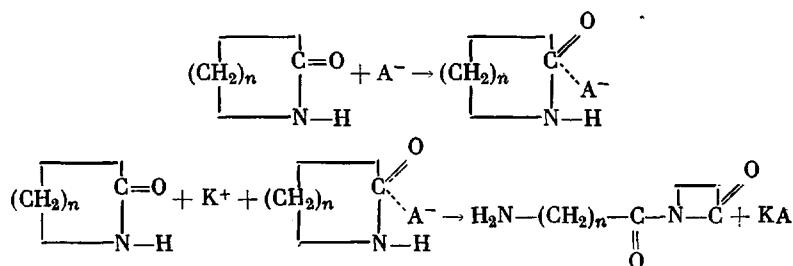
Рис. 1. ИК-спектры смеси капролактама с 1% воды без нагревания (1) и в процессе нагревания при 260° в течение 0,5 (2); 1 (3); 2 (4) час.

вании щелочных катализаторов с участием нуклеофильных гидроксильных ионов:



Аналогичные выводы сделаны нами при изучении полимеризации ϵ -капролактама в присутствии кислот [19].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что раскрытие цикла лактама при полимеризации в присутствии различных веществ происходит по одному и тому же механизму



Здесь А — нуклеофильная частица, например анион катализатора (активатора); К — электрофильная частица, например катион катализатора (активатора).

Дальнейший рост макромолекулы обусловливается катализируемым по тому же механизму полиприсоединением мономера к получаемому

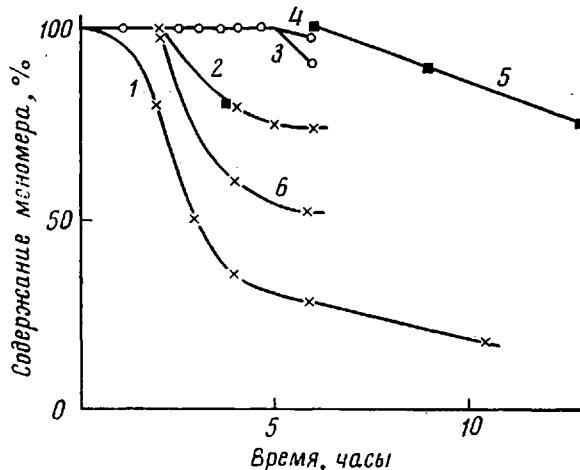


Рис. 2. Влияние состава инициатора на полимеризацию капролактама при 260°:

1 — 0,2% H_2O , N-ацетилкапролактам — 0,05 г-экв/кг смеси, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — 0,04 г-экв/кг смеси; 2 — 0,2% H_2O , N-ацетилкапролактам — 0,05 г-экв/кг смеси; 3 — N-ацетилкапролактам — 0,05 г-экв/кг смеси, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — 0,4 г-экв/кг смеси; 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — 0,04 г-экв/кг смеси; 5 — 0,26% H_2O (по данным работы [20]); 6 — 0,2% H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — 0,04 г-экв/кг смеси

соединению. Разумеется также, что рост макромолекулы может происходить и по другому механизму, что вызвано образованием в реакционной массе продуктов взаимодействия катализатора (активатора) с соединениями типа I, как это наблюдается при полимеризации в присутствии воды, где в результате гидролиза соединений типа I образуются на концах макромолекулы NH_2 , COOH -группы, вследствие чего имеет место поликонденсация последних.

Исходя из изложенного, мы считаем, что механизм действия различных веществ (вода, кислоты, щелочи и проч.) сходен и, следовательно, подразделение их на катализаторы и активаторы, равно как и разделение полимеризации лактамов на гидролитическую и ионную, сделано искусственно.

Более правильным будет, напротив, их объединение в единую группу — инициаторов полимеризации.

В практическом отношении такой подход к полимеризации лактамов создает новые возможности поиска высокоэффективных инициаторов процесса с целью его интенсификации и улучшения качества получаемых полиамидов.

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Corey, L. Pouling, Proc. Roy. Soc., **141**, 10, 1953.
2. W. Dameran, G. Labmann, H. G. Thom, J. Phys. Chem., **223**, 59, 1963.
3. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Van Velden, J. Polymer Sci., **30**, 81, 1958.
4. Дж. Маррея, С. Кегл, Дж. Теддер, Валентность, «Мир», 1968, стр. 495.
5. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 245, 1961.
6. N. Ioda, A. Miyake, J. Polymer Sci., **43**, 117, 1960.
7. В. К. Поганов, А. Ф. Фимочкина, Д. Н. Шигорин, Г. А. Озерова, Докл. АН СССР, **180**, 398, 1968.
8. L. E. Wolinsky, H. R. Mighton, J. Polymer Sci., **44**, 217, 1961.
9. О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, П. Ф. Шелавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., **7**, 485, 1965.
10. P. Cefelin, I. Labsky, J. Sebenda, J. Collect. Czechoslow. Chem. Commun., **23**, 1111, 1968.
11. Р. С. Муромова, А. А. Стрепихеев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **5**, 1096, 1963.
12. B. Masar, J. Sebenda, J. Collect. Czechoslow. Chem. Commun., **39**, 110, 1974.
13. B. Masar, J. Sebenda, J. Collect. Czechoslow. Chem. Commun., **40**, 93, 1975.
14. H. Reimschuessel, Angew. Chemie, **87**, 43, 1975.
15. О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, С. М. Скуратов, Докл. АН СССР, **176**, 5, 1967.
16. H. Yumoto, N. Ogata, Makromolek. Chem., **25**, 71, 1957.
17. H. Yumoto, N. Ogata, Makromolek. Chem., **25**, 91, 1957.
18. Г. Рейншиц, У. Гольке, Высокомолек. соед., **A15**, 372, 1973.
19. Б. Ш. Хайтин, Л. А. Вольф, Ю. А. Дровд, Химич. волокна, 1975, № 4, 29.
20. N. Ogata, J. Polymer Sci., **A1**, 3151, 1963.

ON THE POLYMERIZATION MECHANISM OF LACTAMS

Khaitin B. Sh., Vol'f L. A.

Summary

The electronic structure, the polarity of the amide bond in lactam molecules and the dependence of the reactivity of lactams on the number of members in the cycle, the type and position of substituents were studied. On the basis of the results a polymerization mechanism of lactams is proposed in which the cycle opening in the presence of various substances is catalyzed by nucleophilic particles formed in the reaction mass. Further polyaddition of monomer to macromolecular chains is also catalyzed by nucleophilic particles and occurs at active centers — the imide groups formed in the system. Experimental data are given confirming the soundness of the proposed mechanism.
