

УДК 541(64+128):547.466:546.185

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА,
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ СМЕСЬЮ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА —
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ*Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г., Лыткина Н. И.*

На основе анализа кинетических закономерностей реакции, строения концевых групп макромолекул и состава продуктов превращения компонентов каталитической системы рассмотрены особенности механизма катионной полимеризации капролактама в присутствии смеси H_3PO_4 — полиэтиленгликоль. Показано, что как и в случае реакции, катализируемой H_3PO_4 , стадия роста цепи заключается в катализируемом ацидолизе мономера, но функции катализатора выполняют эфиры фосфорной кислоты. Получены данные, свидетельствующие о существовании по крайней мере двух различных механизмов инициирования полимеризации капролактама, катализируемой H_3PO_4 и особенно ее смесями с полиэтиленгликолем.

Катионная полимеризация капролактама (КЛ), катализируемая безводной H_3PO_4 , приводит к образованию с высокой скоростью лишь относительно низкомолекулярного пепликапроамида (ПКА) [1], не представляющего практического интереса. Значительно лучшие результаты достигаются при использовании смешанных катализаторов [2, 3], особенности механизма действия которых рассматриваются в настоящем сообщении на примере наиболее активной системы H_3PO_4 — полиэтиленгликоль (ПЭГ).

В работе исследовали кинетику полимеризации КЛ при 250° в присутствии 1,0 мол. % H_3PO_4 и 0,5—4,0 мол. % ПЭГ с $M=300$ и при 220 — 240° в присутствии смеси 1,0 мол. % H_3PO_4 и 2,0 мол. % ПЭГ. Кинетические кривые, полученные в первой серии опытов, показаны на рис. 1, a, а их пологарифмические анаморфозы, в координатах уравнения

$$-\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = k_{\phi}([\text{КЛ}] - [\text{КЛ}]_p) \quad (1)$$

для обратимых реакций первого порядка — на рис. 1, б. Численные значения k_ϕ , рассчитанные по результатам обеих серий опытов, суммированы в табл. 1.

Как и при полимеризации, катализируемой безводной H_3PO_4 , [1] и тройной каталитической системой H_3PO_4 — H_2O — ПЭГ [4], средняя степень полимеризации ПКА \bar{P} пропорциональна выходу полимера (рис. 2), а количество свободного катализатора и сумма кислых групп (рис. 3) не зависят от этого параметра, что свидетельствует о стационарности реакции по концентрации всех активных частиц.

С увеличением содержания сокатализатора (табл. 2) число цепей N , рассчитанное из вискозиметрических данных, возрастает почти линейно и в пределах 19—53%, тогда как зависимость $k_\phi = f([ПЭГ]_0)$ имеет максимум в области 1,0 мол. % ПЭГ (табл. 1), соответствующий шестикратному увеличению k_ϕ . Это и объясняет установленную ранее [2] возможность регулирования скорости полимеризации и молекулярной массы

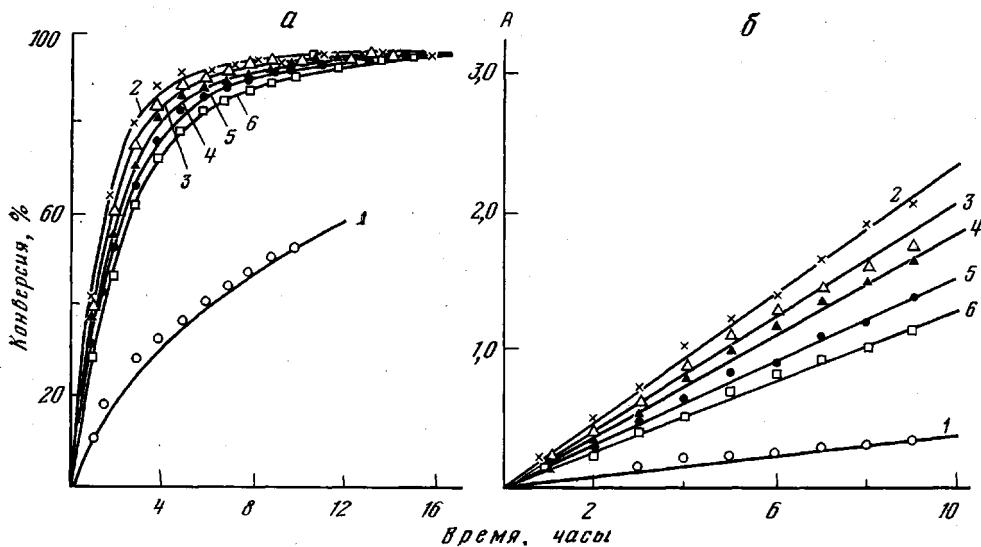


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации капролактама при 250° (а) и результаты их обработки по уравнению первого порядка $A = \lg \frac{[КЛ]_0 - [КЛ]_p}{[КЛ] - [КЛ]_p}$ (б); концентрация H_3PO_4 1 мол.%; ПЭГ, мол.%; 0 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 0,5 (5), 4,0 (6)

получаемого ПКА за счет изменения состава двойной катализитической системы.

Для выяснения механизма активирующего действия сокаталитатора существенный интерес представляет анализ природы концевых групп макромолекул и характера изменений, происходящих с H_3PO_4 в условиях реакции.

Таблица 1

Влияние температуры и состава катализатора на кинетические параметры полимеризации КЛ

Опыт, №	T, °C	$[H_3PO_4]_0 \cdot 10^2$, мол./кг	$[ПЭГ]_0$, мол.%	$k_{\text{эф}} \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	$k \cdot 10^3$, кг/моль 2 ·сек
1	220	8,26	2,0	$6,1 \pm 0,4$	$7,75 \pm 0,6$
2	230	8,26	2,0	$8,4 \pm 0,3$	$10,6 \pm 0,5$
3	240	8,26	2,0	$10,9 \pm 0,2$	$13,5 \pm 0,6$
4	250	8,09	—	$2,7 \pm 0,03$	$5,31 \pm 0,3^*$
5	—	8,58	0,5	$11,5 \pm 0,5$	$11,4 \pm 1,0$
6	—	8,47	1,0	$16,3 \pm 0,2$	$13,8 \pm 0,5$
7	—	8,26	2,0	$13,7 \pm 0,4$	$16,6 \pm 0,9$
8	—	8,06	3,0	$12,4 \pm 0,3$	$18,1 \pm 1,4$
9	—	7,87	4,0	$8,7 \pm 0,05$	$15,9 \pm 1,1$

* Расчет на основе данных, приведенных в работе [1], дает $5,9 \cdot 10^{-3}$ кг/моль 2 ·сек.

Показанные на рис. 4 потенциометрические кривые титрования растворов полимеризатов в смеси метанол — H_2O — $LiCl$ спиртовым раствором KOH свидетельствуют о том, что вне зависимости от концентрации сокаталитатора в реакционной массе имеются кислые группы двух типов — сильные (точка нейтрализации при pH 4,0) и слабые (точка нейтрализации при pH 7,0), которые могут быть отнесены к кислым группам катализатора и ПКА соответственно. При этом численные значения

концентрации свободного катализатора, найденные из объемов титранта, соответствующих первому скачку, хорошо согласуются со значениями, найденными титрованием ацетатом ртути и экстракцией водным пиридином (нивелирующий растворитель) и хлороформом (дифференцирующий растворитель), табл. 2.

Из этого факта следуют два существенно важных вывода: 1) макромолекулы полимера содержат титруемые группы только кислого характера.

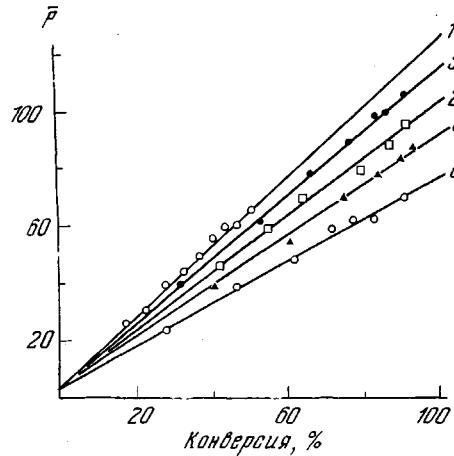


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени полимеризации от конверсии мономера. Обозначения те же, что на рис. 1

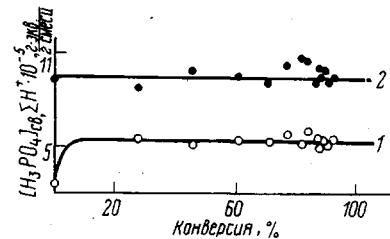


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость свободного катализатора (1) и суммы кислых групп (2) от выхода полимера; полимер получен в присутствии смеси 1 мол.% H_3PO_4 с 4 мол.% ПЭГ

ра; 2) свободная форма катализатора является или одноосновной кислотой, или имеет OH-группы близкой степени кислотности.

Любопытно, однако, что анализ полимеров, освобожденных от катализатора экстракцией водным пиридином, обнаруживает основные неацилируемые группы в количествах, возрастающих при увеличении концентрации ПЭГ, тогда как титрование образцов, выделенных из фенольно-

Таблица 2

Влияние температуры и состава катализатора на некоторые характеристики полимеризатов

Опыт, №	[НМС]* _p , вес. %	$N \cdot 10^2$, моль/кг	$[H_3PO_4]_{CB} \cdot 10^2$, г-экв/кг				$\cdot 10^2$, г-экв/кг
			экстракция пиридином	экстракция хлороформом	титрование $Hg(CH_3COO)_2$	титрование KOH	
1	11,1	8,15	8,70	8,65	8,90	8,70	9,01
2	11,2	8,56	8,65	8,60	8,96	8,63	9,08
3	11,2	8,87	8,78	8,53	9,01	8,69	9,23
4	9,7	6,29	4,49	4,81	4,64	4,34	18,53
5	10,4	7,48	10,52	9,95	10,48	9,68	9,91
6	10,9	7,88	13,48	13,54	13,67	13,14	8,79
7	11,3	8,62	8,84	8,77	9,08	8,77	9,30
8	12,0	9,50	7,30	6,82	7,04	6,60	9,86
9	13,9	10,02	5,90	5,32	5,18	5,65	9,92

* Повышенное содержание низкомолекулярных соединений (НМС) в опытах 5—9 объясняется растворимостью ПЭГ и, как будет ясно из дальнейшего, его фосфорокислых эфиров. Степень же превращения КЛ не зависит от концентрации ПЭГ и составляет ~92%.

спиртового раствора после осаждения свободного катализатора $Hg(CH_3COO)_2$ дает значения их концентраций, близкие к ошибке опыта (рис. 5).

Следовательно, как и при реакции, катализируемой HPO_3 [5], в данном случае можно говорить о наличии в полимере лабильных связей, но в отличие от обнаруженных ранее они возникают, по-видимому, без непосредственного участия H_3PO_4 , так как концентрация свободного катали-

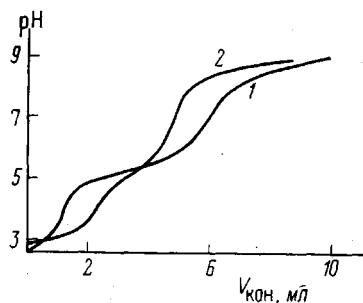


Рис. 4

Рис. 4. Кривые титрования полимера, полученного в присутствии 1 мол.% H_3PO_4 (1) и смеси H_3PO_4 с 2 мол.% ПЭГ (2)

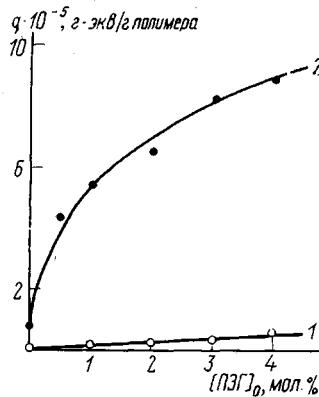


Рис. 5

Рис. 5. Влияние концентрации ПЭГ на содержание основных групп q в полимеризатах до (1) и после обработки водным пиридином (2)

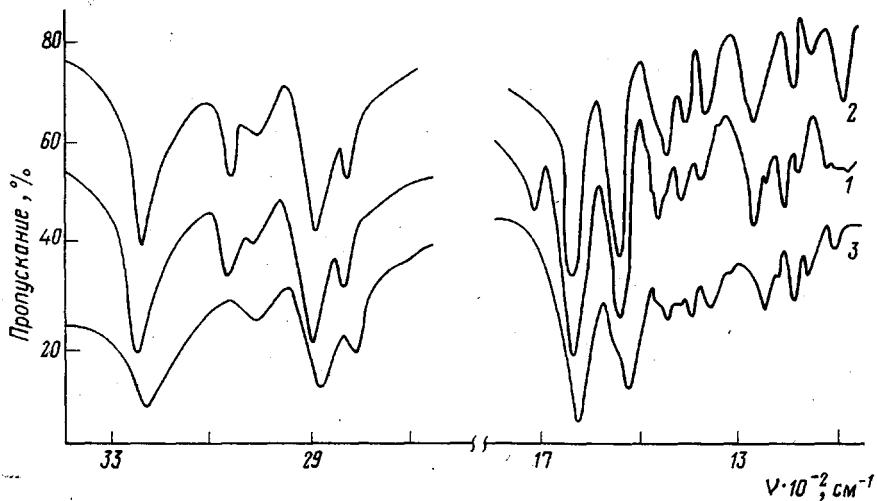
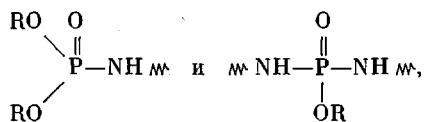


Рис. 6. ИК-спектры полимера, полученного в присутствии H_3PO_4 (1), H_3PO_4 и 4 мол.% ПЭГ (2) и гидролитического ПКА (3)

затора не зависит от того, определяется ли она непосредственно в полимеризате или в экстракте.

Сопоставление ИК-спектра полимеризата со спектром обычного гидролитического ПКА (рис. 6) показывает присутствие в нем дополнительных полос при $1715, 3030$ и 1120 см^{-1} , которые, согласно [6], относятся к валентным колебаниям связи $C=O$ карбоксильной группы, связи $P-N$ и связи $P-O-C$ соответственно. При этом сохранение двух последних полос после обработки полимера водным пиридином свидетельствует о при-

существии остатков катализатора в макромолекуле и в форме амида, и в форме эфира фосфорной кислоты, например в виде структур типа



а исчезновение полосы при 1715 см^{-1} подтверждает ее принадлежность именно карбоксильной группе *.

Таким образом, основываясь на приведенных данных, можно полагать, что в ходе рассматриваемой полимеризации H_3PO_4 участвует в двух реакциях: фосфатолизе КЛ (инициирование) и этерификации ПЭГ, причем, учитывая то обстоятельство, что концентрация кислых групп катализатора велика и проходит через максимум при увеличении концентрации сокатализатора, вполне логичным представляется допущение об отсутствии

Таблица 3

Влияние состава катализатора на концентрацию цепей, возникающих по различным механизмам

Номер опыта	$N \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$		$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{СВ}} \cdot 10^2$	
	по реакции фосфатолиза	по другим реакциям	моль/кг	г-экв/кг
4	4,83	1,46	3,86	4,57
6	1,67	6,21	6,80	13,45
7	1,83	6,79	6,43	8,86
8	1,62	8,08	6,44	6,94
9	1,09	8,93	6,60	5,51

* Число цепей, возникших по реакциям фосфатолиза КЛ, определено по количеству фосфора в полимере, обработанном водным пиридином, а возникших по другим реакциям — как разность между величинами, рассчитанными из вискозиметрических данных и результатов определения фосфора.

взаимодействия между фосфорнокислыми эфирами и КЛ. Другими словами, в отличие от полимеризации, катализируемой безводной H_3PO_4 , когда реакцией, конкурирующей с фосфатолизом КЛ, является дегидратация H_3PO_4 до HPO_3 [1], в присутствии ПЭГ таковой оказывается реакция ее этерификации.

С введением сокатализатора фосфатолиз КЛ перестает быть основной реакцией, ответственной за инициирование, и вклад его быстро уменьшается (табл. 3), составляя в присутствии 4,0 мол. % ПЭГ всего лишь 18%.

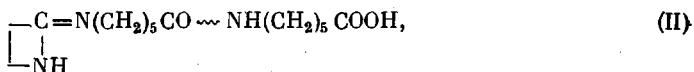
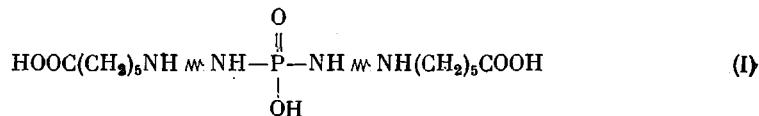
Одновременно, судя по соотношению молей и грамм-эквивалентов свободного катализатора, активная форма его превращается из HPO_3 вmono-, а затем диэфир H_2PO_4 .

Сопоставление количеств цепей, возникших по различным механизмам (табл. 3), с общей концентрацией кислых групп в полимеризатах (табл. 2) позволяет прийти к выводу, что в отсутствие сокатализатора макромолекулы, возникающие по реакции фосфатолиза КЛ содержат, как было показано и ранее [1], в среднем три кислые группы, а в его присутствии — от полутора до одной. Макромолекулы же, возникающие по иному механизму, содержат только одну кислую группу.

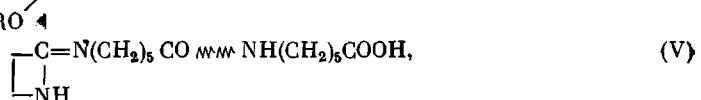
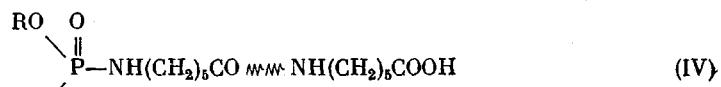
Поскольку концентрация неацилируемых основных групп, обнаруживаемых в полимеризатах после водно-пиридиновой обработки (рис. 5),

* В соответствии с [6] в полиамиде, содержащем основные и кислые группы, полоса при $1715-1720 \text{ см}^{-1}$ трансформируется в широкую «аммонийную» полосу в области 1645 см^{-1} .

довольно близка к разности концентраций цепей, найденных вискозиметрически и по количеству остаточного фосфора (табл. 3), можно считать, что в присутствии H_3PO_4 образуются макромолекулы двух типов



а в присутствии ее смесей с ПЭГ — трех типов



где R — радикал ПЭГ.

При этом структура (II) является условной в том смысле, что первичное строение группы, превращающейся при водно-пиридиновой обработке в основную, в настоящее время указать затруднительно.

Так как введение сокатализатора, с одной стороны, способствует увеличению количества воды, выделяющейся на нестационарном участке реакции, а с другой, приводит к повышению степени диссоциации H_3PO_4 (удельная электропроводность при 80° расплава КЛ, содержащего 1,0 мол. % H_3PO_4 , возрастает с $8,99 \cdot 10^7$ до $13,90 \cdot 10^7 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при введении 4,0 мол. % ПЭГ), увеличение доли макромолекул, возникающих не за счет фосфатолиза КЛ, можно бы в принципе связать с увеличением вклада реакций гидролиза и/или ацилирования КЛ собственным катионом по известной схеме [7]. Однако отсутствие основных групп в полимеризатах, не подвергавшихся каким-либо дополнительным обработкам, указывает на более сложный характер реакций инициирования.

В заключение отметим еще один интересный факт. Как видно из последней колонки табл. 1, константа скорости катализированного ацидозализа КЛ, рассчитанная из соотношения

$$k_{\phi} = k[-COOH][-OH], \quad (2)$$

где $[-OH]$ — концентрация кислых групп катализатора, существенно возрастает при введении 0,5—2,0 мол. % ПЭГ и далее остается практически постоянной. Поскольку в этом же интервале составов системы имеет место и переход от катализа метафосфорной кислотой к катализу моно- и диэфирами H_3PO_4 можно считать, что активность этих соединений возвращается в ряду $HPO_3 < ROP(O)(OH)_2 < (RO)_2P(O)OH$.

Эффективная энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости k для случая введения 2,0 мол. % ПЭГ, равна $12,7 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ против $26,2 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ при катализе одной H_3PO_4 [1].

Подготовку реагентов, полимеризацию КЛ и обработку полимеризатов проводили, как описано ранее [1]. H_3PO_4 и ПЭГ имели классификацию х.ч., КЛ удовлетворял требованиям ГОСТ 7850-74. Концевые основные и кислые группы определяли по методике [4], содержание фосфора — по методу [8]. ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в виде таблеток с КВг, а активной формы катализатора и H_3PO_4 — в растворе CCl_4 .

Ивановский химико-технологический
институт
Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи технического
назначения

Поступила в редакцию
27 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Ю. С. Пайкачев, А. Н. Быков*, Высокомолек. соед., A18, 1082, 1976.
2. *Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Ю. С. Пайкачев*, Авт. свид. 516708, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 21, 92.
3. *В. Г. Силантьева, Л. Н. Мизеровский*, Сб. Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов, Иваново, 1977, стр. 74.
4. *Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева*, Высокомолек. соед., A20, 1351, 1978.
5. *Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева*, Высокомолек. соед., A20, 2030, 1978.
6. *К. Наканиси*, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
7. *G. Reinisch, W. Jaeger*, Faserforsch. und Textiltech., 13, 79, 1962.
8. *Л. Ф. Калинина*, Инструктивно-методические материалы по анализу полимеров, НИИПМ, 1971, стр. 4.

SOME FEATURES OF CAPROLACTAME CATIONIC POLYMERIZATION CATALYZED BY THE MIXTURE: PHOSPHORIC ACID—POLYETHYLENE GLYCOL

Mizerovsky L. N., Silantieva V. G., Lytkina N. I.

Summary

Some features of caprolactame cationic polymerization mechanism in the presence of the mixture: phosphoric acid — polyethylene glycol are considered using the analysis of the kinetic regularities of reaction, the structure of macromolecule final groups and the composition of the transformation products of catalytic system components. It is shown that, as in case of reaction catalyzed by H_3PO_4 too, the chain propagation stage consists in the monomer catalyzed acidolysis, but catalyst functions are performed by H_3PO_4 ethers. The data are obtained that show the existence at least two different mechanisms of caprolactame polymerization initiation catalyzed by H_3PO_4 and, especially, by its mixtures with polyethylene glycols.
