

УДК 541.64:547.466.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА**

Михеев В. Н., Харитонов В. М., Соколова Н. П.

Реакцию передачи цепи на полимер в зависимости от условий полимеризации капролактама в интервале температур 170–280° исследовали по изменению содержания в полимере звеньев 1,11-диаминоундеканона-6. На стадии превращения мономера глубина протекания реакции определяется концентрацией катализатора и не зависит от температуры полимеризации. В условиях достигнутого равновесия полимеризация – деполимеризация скорость реакции возрастает с увеличением температуры и концентрации катализатора, протекание ее сопровождается ингибированием в результате расхода катализатора в реакции с продуктом разложения узлов ветвлений макромолекул. При использовании каталитической системы в значительных концентрациях возможны также побочные реакции с участием концевых групп макромолекул.

На свойства образующегося при анионной полимеризации поликапроламида значительное влияние оказывает реакция передачи цепи на полимер, являющаяся следствием способности капролактама входить в растущую макромолекулу не только по атому азота, но и по его α -углеродному атому [1].

В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности реакции передачи цепи на полимер по результатам исследования влияния условий анионной полимеризации капролактама на содержание в полимере звеньев 1,11-диаминоундеканона-6 (ДАУ) и концевых групп. При этом учитывали, что, по данным работы [1], реакция передачи цепи оставляет в полимере «следы» в виде звеньев ДАУ, которые расположены на концах макромолекул, передавших кинетическую цепь, и концевых групп с основными свойствами, которые принадлежат звеньям ДАУ и полимерным цепям, образовавшимся в результате разрушения узлов ветвлений макромолекул. Причем число звеньев ДАУ должно быть равно числу элементарных актов передачи цепи. Количество же групп с основными свойствами в зависимости от условий получения полимера может быть равным количеству звеньев кетона или превышать его, но не более чем в 2 раза.

Качество капролактама соответствовало ГОСТ 7850-74. Непосредственно перед полимеризацией его сушили до влажности 0,01–0,015%. Натрийкапролактам (катализатор) получали обменной реакцией между метилатом натрия и капролактамом. Для синтеза N-ацетилкапролактама, N-бензоилкапролактама, N-фенилкарбамоилкаапролактама и N,N'-дифенилмочевины использовали известные методики. 1,11-Диаминоундеканон-6 синтезировали согласно методике [2] и обрабатывали щелочью на водяной бане в течение 2 час, с целью очистки от капролактама; ДАУ имел т. кип. 133–134°/933 *pa*. N-2,4-Динитрофенилбутиламин получали взаимодействием 0,01 моля *n*-бутиламина с 0,0102 молями 2,4-динитрофторбензола в присутствии бикарбоната натрия в водно-спиртовом растворе; т. пл. 93° (из спирта). Найдено, %: С 49,67; Н 5,64; N 17,25. Вычислено, %: С 50,3; Н 5,45; N 17,60. При изотермической полимеризации капролактама использовали ампульную методику. Неизотермическую полимеризацию проводили в стеклянных сосудах диаметром 2 см в ат-

мосфере азота в воздушном термостате с температурой 250 или 280°. При этом смешивали растворы активатора и катализатора в мономере таким образом, чтобы начальная температура смеси была на 40° ниже температуры термостата.

Выход полимера определяли интерферометрически. Характеристическую вязкость замеряли при 25° в *m*-крезоле. При расчете молекулярной массы использовали уравнение [3]: $[\eta] = 5,8 \cdot 10^{-4} M_w^{0,73}$. Для определения концевых групп образцы полимера измельчали, экстрагировали горячей водой в аппарате Сокслета в течение 30 час. и сушили под вакуумом при 70°. Результаты анализа относили к навеске неэкстрагированного полимера. Содержания ДАУ в поликарбонате определяли полярографически по измененной методике [4]. При этом навеску неэкстрагированного полимера 0,5 г гидролизовали 25 мл HCl (1 : 1) в ампуле при 130° в течение 5 час. Гидролизат титровали 10%-ным раствором LiOH с малахитовым зеленым до обесцвечивания. Полярограммы снимали в интервале потенциалов от -1 до -1,8 в по отношению к донной ртути на полярографе типа 7-77-4/В (Венгрия). Ртутный капельный электрод имел характеристику $t^{2/3}t^{1/6} = 2,52 \text{ м}^2/\text{сек}^{1/2}$. Потенциал полуволны восстановления относительно ртутного анода нашли равным

Таблица 1

Содержание ДАУ в поликарбонате в зависимости от состава катализитической системы
(Неизотермическая полимеризация, 250°, 4 часа, активатор N-ацетилкарбонатам)

$c_K \cdot 10^2$ мол/кг	$c_A \cdot 10^2$ мол/кг	Содержание в полимере водорастворимых соединений, %	$[DAU] \cdot 10^2$, моль/кг	$c_K \cdot 10^2$	$c_A \cdot 10^2$	Содержание в полимере водорастворимых соединений, %	$[DAU] \cdot 10^2$, моль/кг
				мол/кг	мол/кг		
4,42	1,32	11,9	7,6	1,32	2,65	9,3	3,3
4,42	4,42	10,7	7,5	4,42	2,65	9,9	7,4
4,42	8,84	10,6	7,5	17,67	2,65	12,7	14,7
4,42	13,25	13,7	6,9				

1,62 в. Калибровочный график получали с использованием раствора точной навески (2,8 г) ДАУ в 500 мл 0,1 н. HCl, из которого разбавлением водой готовили стандартный раствор гидрохлорида ДАУ с концентрацией 0,01 моль/л. Ошибка определения при содержании ДАУ в полимере 0,015–0,1 моль/кг не превышала 6%.

С целью определения звеньев ДАУ и аминокарбоновой кислоты на концах макромолекул поликарбонат обрабатывали 2,4-динитрофторбензолом согласно методике [5] в тетрафторпропаноле. Точную навеску (~1 г) полимера после обработки подвергали гидролизу 20 мл HCl (1 : 1) в ампуле при 115° в течение 15 час. К гидролизату добавляли 20 мл 20%-ного NaOH, 1,2 мл хлористого бензоила, затем постепенно еще 20,5 мл 8%-ной щелочи при перемешивании. После 3 час. реакции щелочной раствор экстрагировали хлороформом (5 раз по 25 мл) для удаления N-бензоил-N'-2,4-динитрофенил-1,11-диаминоудеканона-6. Реакционную массу нейтрализовали и подкисляли до pH 3 соляной кислотой, охлаждали, экстрагировали хлороформом (5 раз по 25 мл) с целью удаления N-2,4-динитрофениламинокарбоновой кислоты. После отгонки растворителя из экстрактов остатки растворяли каждый в 50 мл N-метилпирролидона. Полученные растворы анализировали спектрофотометрически при 360 нм на приборе «Specord» (ГДР) по отношению к растворителю. Для получения калибровочной зависимости использовали раствор N-2,4-динитрофенилбутиламина в N-метилпирролидоне.

Предварительные эксперименты показали (табл. 1) значительную зависимость содержания ДАУ в поликарбонате от концентрации катализатора C_K и отсутствие заметного влияния на него концентрации активатора C_A .

Поэтому в дальнейшем использовали эквимольные количества катализатора и активатора, причем карбонатам полимеризовали в большинстве случаев в изотермических условиях с использованием N-ацетилкарбонатама в качестве активатора.

Из рис. 1 можно видеть, что содержание ДАУ в полимеризационной системе линейно увеличивается с выходом полимера и не зависит от температуры полимеризации. Влияние концентрации катализатора на реакцию передачи цепи исследовали на образцах полимера, полученных при 170° с выходом $\varphi \approx 1$ (0,97–0,98). Оказалось, что концентрация ДАУ в реакционной массе в этом случае линейно зависит от корня квадратного из концентрации катализатора (рис. 2). По данным рис. 1 и 2, зависи-

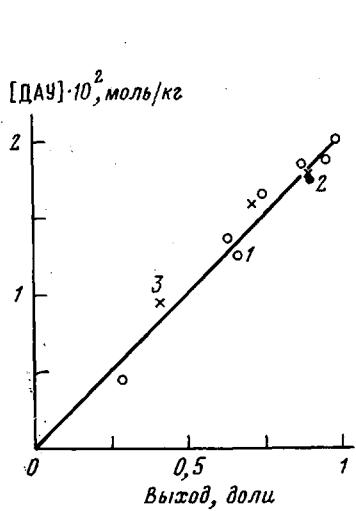


Рис. 1

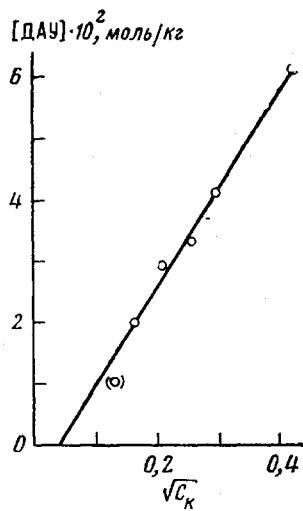


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания ДАУ в реакционной массе от выхода полимера при температуре полимеризации 170 (1), 220 (2) и 240° (3). $c_K = c_a = 0,0265$ моль/кг

Рис. 2. Зависимость содержания ДАУ в полимере, полученном с выходом $\varphi = 1$ при 170°, от концентрации катализатора c_K (моль/кг)

мость [ДАУ] от выхода φ и концентрации катализатора может быть выражена уравнением

$$[\text{ДАУ}] = \varphi (dc_K^{\frac{1}{2}} - a), \quad (1)$$

где a и d — постоянные величины, равные 0,0056 и 0,1570 соответственно. Рассмотренные результаты означают, что доля ацилирования аниона капролактама по α -углеродному атому в реакции роста не изменяется в течение всего процесса полимеризации, а повышение концентрации катализатора приводит к ее увеличению. Можно предположить, что в основе выявленных закономерностей лежит двойственная реакционная способность «амбидентного» аниона капролактама, атом азота которого, согласно данным ИК-спектроскопического исследования [6], должен быть центром с наибольшей электронной плотностью. Отмеченное выше изменение в направлении реакции роста с изменением концентрации катализатора согласуется с известными данными [7] о возрастании доли участия в реакции центра с наибольшей электронной плотностью при уменьшении концентрации «амбидентной» соли.

С исчерпанием мономера образование кетогрупп не прекращается. Это следует из данных рис. 3, на котором приведены кинетические кривые образования ДАУ при длительной полимеризации капролактама для интервала температур 170–280°. Время достижения равновесной концентрации мономера в этом случае уже при температуре 220° не превышало нескольких минут. Видно, что образование ДАУ при длительном нагревании полимера при 170° после завершения полимеризации не наблюдается, а при 220° происходит лишь с незначительной скоростью. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости этого процесса. Кинетические кривые приобретают характер кривых с насыщением, которое в случае температуры 280° достигается менее чем за 2 часа. Скорость образования ДАУ возрастает при увеличении концентрации катализатора (рис. 4). Об отсутствии влияния типа активатора на количество кетогрупп свидетельствуют данные табл. 2.

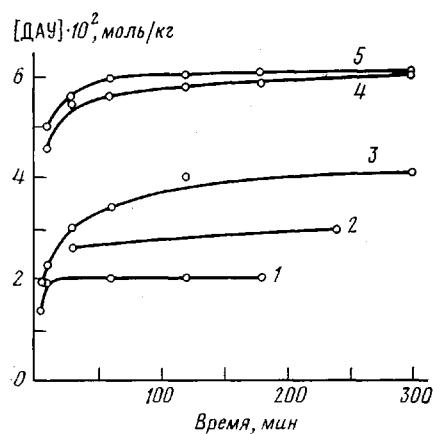


Рис. 3

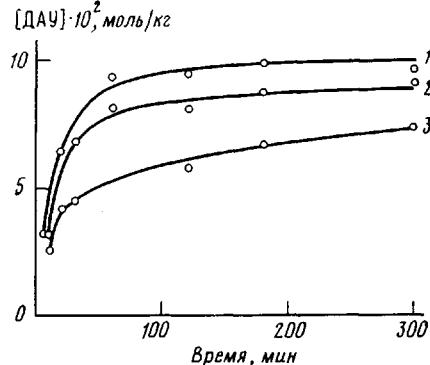


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые образования ДАУ в зависимости от температуры полимеризации. $c_k = c_a = 0,0265 \text{ моль/кг}$; 1 - 170, 2 - 220, 3 - 230, 4 - 260, 5 - 280°

Рис. 4. Кинетические кривые образования ДАУ в процессе полимеризации капролактама при 240° в присутствии 0,0265 моль/кг N-ацилкапролактама и 0,088 (1), 0,066 (2) и 0,044 (3) моль/кг натрийкапролактама

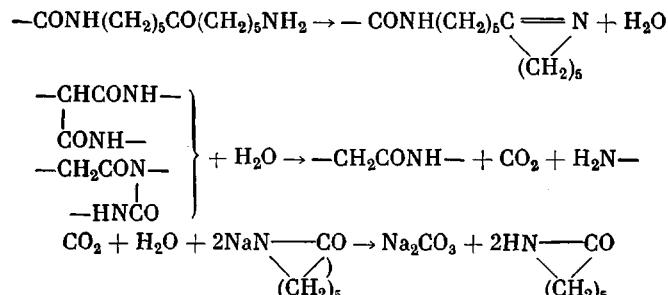
Возможность протекания реакции передачи цепи на полимер на стадии после исчерпания капролактама является очевидной, если иметь в виду обратимость реакции полимеризации. Следует ожидать, что в этих условиях скорость реакции передачи цепи должна определяться скоростью деполимеризации. Характер температурной зависимости скорости образования ДАУ (рис. 3) подтверждает это. В таком случае форма кинетических кривых на рис. 3 и 4 может свидетельствовать о наличии процесса самоингибиции. Ингибиование можно объяснить расходом ката-

Таблица 2

Содержание ДАУ в поликапроамиде, полученном неизотермической полимеризацией в присутствии различных активаторов
($c_k = c_a = 0,09 \text{ моль/кг}$, 280°, 5 час.)

Активатор	[ДАУ] · 10 ² , моль/кг
N-Ацетилкапролактам	11,2
N-Фенилкарбамоилкапролактам	10,8
N-Бензоилкапролактам	10,4
N,N'-Дифенилмочевина	9,5

лизатора в реакции с продуктами разложения узлов ветвлений макромолекул.



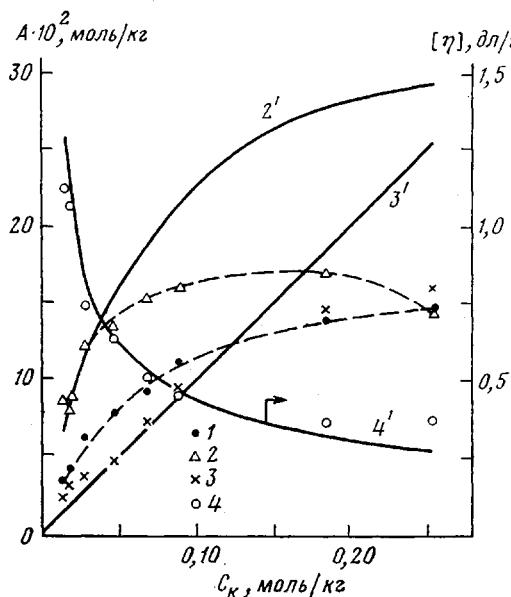


Рис. 5. Изменение содержания A ДАУ (1), групп с основными свойствами (2, 2') и карбоксильных групп (3, 3') в поликаапролактаме, а также его $[\eta]$ (4, 4') в зависимости от концентрации катализатора

Неизотермическая полимеризация, 280° , 5 час, $c_K = c_a$. Точки и пунктирные линии — экспериментальные значения, сплошные линии — расчетные данные (пояснения в тексте)

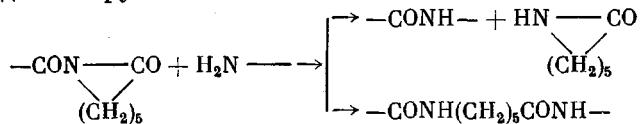
В результате образуется карбонат натрия, о наличии которого в полимере (в количествах, сравнимых с количеством использованного катализатора) сообщено в работе [8].

Логично предположить, что предельное количество ДАУ, которое может образоваться в полимеризационной системе, должно определяться соотношением скоростей деполимеризации и реакций, приводящих к расходу катализатора. Максимальное количество кетона, найденное в полимере, полученном при 280° (рис. 3), можно, видимо, рассматривать как предельное. На рис. 5 приведены данные по изменению комплекса характеристик полимера в зависимости от начальной концентрации катализатора для этого случая. Оказалось, что предельная концентрация ДАУ в реакционной массе возрастает с увеличением концентрации катализатора и может быть связана с последней уравнением

$$[DAU]_{\text{пред}} = m + n \lg c_K,$$

где параметры m и n равны 0,1985 и 0,08830 соответственно. Предельная концентрация групп с основными свойствами (сумма амино- и кетиминовых групп), равная удвоенным значениям концентраций ДАУ (кривая 2'), достигается лишь в случаях, когда концентрация катализатора не превышает 0,05 моль/кг. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к постепенному уменьшению количества этих групп, которое при $c_K = 0,255$ моль/кг становится равным количеству ДАУ. Содержание карбоксильных групп, образовавшихся в результате гидролиза имидных групп во время экстракции полимера (для концентраций катализатора менее 0,1 моль/кг), найдено близким значениям, рассчитанным по количеству использованного N-ацетилкапролактама и представленным на рис. 5 прямой 3'. При последующем увеличении концентрации капролактама наблюдается уменьшение также и количества карбоксильных групп. Поэтому можно сделать заключение о протекании в условиях синтеза полимера в присутствии больших количеств катализатора реакции амино-

групп с имидными группами



Кривая 4' на рис. 5 отвечает значениям характеристической вязкости, рассчитанным по молекулярным массам, которые определяли в соответствии с работой [1] из соотношения

$$\bar{M}_v = \frac{2 \cdot 1000 \cdot \varphi_\infty}{c_a + [\text{ДАУ}]}$$

где φ_∞ — равновесный выход, равный 0,915. При этом предполагалось, что поликапропиамид, подвергнутый тепловой обработке при 280° в течение 3 час. после достижения предельного значения концентрации ДАУ, более не содержит узлов ветвлений. Видно, что экспериментальные значения характеристической вязкости близки расчетным данным и лишь в случае образцов полимера, имеющих дефицит карбоксильных групп, они несколько превышают вычисленные значения. Этот факт согласуется с увеличением ММ полимера в результате рассмотренного межмолекулярного взаимодействия. Тем не менее нельзя, видимо, объяснить исчезновение аминогрупп (рис. 5) в больших количествах, чем карбоксильных, только этим взаимодействием. Названное обстоятельство может указывать, например, на увеличение числа образовавшихся звеньев ДАУ по сравнению с числом свершившихся актов передачи цепи за счет встраивания звена кетона внутрь макромолекулы в результате двух и более последовательных элементарных актов роста цепи с участием α -углеродного атома аниона капролактама, а также на участие аминогрупп в реакции с узлами ветвлений макромолекул. Несложный расчет с применением уравнения (1) для полимеризации в присутствии 0,01; 0,10 и 0,25 моль/кг катализатора показал, что одно «неправильное» вхождение мономера в полимерную цепь, т. е. вхождение по α -углеродному атому, приходится примерно на каждые 880, 200 и 120 элементарных актов роста соответственно. Поэтому свершение двух последовательных «неправильных» актов роста, необходимых для встраивания ДАУ внутрь макромолекулы, должно быть событием маловероятным. Дополнительное подтверждение этому получено в следующем эксперименте.

Полимер, синтезированный в присутствии 0,255 моль/кг катализатора, метили по концевым аминогруппам (кетимины легко гидролизуются [9]) в реакции с динитрофторбензолом и гидролизовали; продукты, содержащие динитрофенильный заместитель, выделяли и определяли. При этом было найдено 0,141 моль/кг соответствующего производного ДАУ и отсутствие *N*-динитрофениламинокапроновой кислоты. Указанные результаты вместе с данными рис. 5 свидетельствуют о том, что все звенья ДАУ находятся на концах макромолекул, в побочных реакциях могут принимать участие только аминогруппы звеньев аминокапроновой кислоты, стоящих на концах полимерных цепей. Поэтому следует, по-видимому, допустить возможность взаимодействия известным образом аминогрупп также и с узлами ветвлений макромолекул, представляющих собой «блокированные» изоцианатные группы. Каждое такое взаимодействие должно приводить к исчезновению двух аминогрупп и появлению макромолекулы, содержащей звено замещенной мочевины — NHCONH —. Кроме того, причиной уменьшенного содержания аминогрупп может быть также неполное разложение узлов ветвлений.

Уместно отметить следующее. На практике капролактам полимеризуют обычно в присутствии катализатора в количествах, не превышающих 0,04 моль/кг; полного разложения узлов ветвлений, образовавшихся в ре-

зультате передачи цепи на полимер, как правило, не достигается. В соответствии с результатами настоящей работы среднечисленная плотность такого разветвления цепи карбоната в данном случае может быть определена по результатам анализа его на содержание ДАУ и групп с основными свойствами c_b по уравнению

$$\bar{b}_n = \frac{2[\text{ДАУ}] - c_b}{c_m + c_b - [\text{ДАУ}]}$$

Здесь c_m означает концентрацию полимерных цепей, заданную количеством активатора.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
16 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Мухеев, Высокомолек. соед., A15, 1630, 1973.
2. G. Nawrath, Angew. Chemie, 72, 1002, 1960.
3. А. М. Кулакова, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A18, 127, 1976.
4. М. П. Струкова, Ю. С. Игнатьев, Л. Н. Смирнов, Г. П. Смирнова, Ж. аналит. химии, 27, 1647, 1972.
5. V. Rossbach, D. Nissen, H. Zahn, Angew. Makromolek. Chemie, 42, 1, 1975.
6. А. Н. Родионов, В. В. Заруцкий, Д. Н. Шигорин, Ф. П. Сидельковская, Химия ацетилена, Труды III Всесоюзной конференции, «Наука», 1972, стр. 283.
7. С. А. Шевелев, Успехи химии, 39, 1773, 1970.
8. J. Sebenda, B. Masar, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 31, 3331, 1966.
9. Н. П. Гамбарян, Краткая химическая энциклопедия. т. 2. «Советская энциклопедия», 1967, стр. 550.

THE STUDY OF CHAIN TRANSFER REACTION IN THE PROCESS OF CAPROLACTAME ANIONIC POLYMERIZATION

Mikhejev V. N., Kharitonov V. M., Sokolova N. P.

Summary

Reaction of chain transfer to a polymer depending on caprolactame polymerization conditions in the range of temperatures 170–280° has been investigated by varying the content of 1,11-diaminoundecanon-6 units in the polymer. At the monomer transformation stage, the degree of chain transfer reaction is defined by a catalyst concentration and is independent of polymerization temperature. Under the conditions of the attained polymerization – depolymerization equilibrium, reaction rate increases by increase of temperature and catalyst concentration; it is accompanied by inhibition as a result of catalyst consumption in the reaction with a product of the decomposition of macromolecular branching nodes. With the use of catalyst system at considerable concentrations, side reactions with the participation of terminal macromolecular groups are also possible.
