

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1980

УДК 541(64+127)

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ КАРБАМОИЛКАПРОЛАКТАМОВ

*Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н.,  
Андранинова З. С., Алексеиченко Л. А.*

Использование термометрического метода изучения кинетики анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама дало основание для последовательного сравнения эффективности различных активаторов (на примере карбамоилкапролактамов), подтвердило ранее обнаруженный эффект самоускорения этой реакции, а также позволило найти значения кинетических констант и установить вид их зависимости от концентраций катализатора и активатора.

Важную роль в анионной активированной полимеризации играет выбор активаторов, при помощи которых можно регулировать как скорость процесса, так и свойства конечного продукта. К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, например, [1, 2], посвященных описанию различных активирующих систем, однако они затрагивают скорее качественную, чем количественную сторону кинетики анионной активированной полимеризации лактамов. В то же время несомненный интерес представляет количественное сопоставление влияния активаторов различных типов на закономерности полимеризации лактамов. Как было показано нами [3], такой подход может основываться на анализе решения обратной задачи неизотермической кинетики как способа нахождения кинетических констант. Применение этого подхода для построения макрокинетической модели анионной активированной полимеризации лактамов привело к выводу, что полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии монофункционального активатора (*N*-ацетилкапролактама) происходит с самоускорением и может описываться кинетическим уравнением

$$d\beta/dt = k(1-\beta)(1+c_0\beta), \quad (1)$$

где  $\beta$  — степень превращения, определяемая по расходу мономера;  $k$  — кинетическая константа, которая оказалась пропорциональной концентрации катализатора  $[K]$ , причем температурная зависимость  $k$  описывается обычным уравнением Аррениуса;  $c_0$  — константа, характеризующая степень самоускорения, причем  $c_0$  также зависит от  $[K]$ ; константы  $k$  и  $c_0$  количественно характеризуют кинетику анионной активированной полимеризации лактамов применительно к  $\epsilon$ -капролактаму.

Цель настоящей работы — распространение этого кинетического подхода на активаторы различного химического строения, которые отличаются по своей активирующей способности и функциональности. Это дает основание для сопоставления строения активаторов с их поведением в реакциях анионной активированной полимеризации лактамов, что имеет как общее теоретическое, так и практическое значение для технологии полимеризации лактамов. Исследовали ряд активаторов карбамоилкапролактамов (аддуктов изоцианатов с капролактамом). Возможность их использования при полимеризации лактамов обусловлена относительной

Таблица 1

## Обозначения и характеристики активаторов

Активатор	Обозначение	Функциональность в реакции, $n$	$T^{\circ}$ пп.
Фенилкарбамоилкапролактам	I	1	67
<i>n</i> -Хлорфенилкарбамоилкапролактам	II	1	117
<i>m</i> -Хлорфенилкарбамоилкапролактам	III	1	74
<i>m,p</i> -Дихлорфенилкарбамоилкапролактам	IV	1	122
2,4-Толуилен-бис-карбамоилкапролактам	V	2	169,5
2,6-Толуилен-бис-карбамоилкапролактам	VI	2	—
Смесь 2,4- и 2,6-толуилен-бис-карбамоилкапролактама в соотношении 65:35	VII	2	145
4,4'-Дифенилметан-бис-карбамоилкапролактам	VIII	2	174
Гексаметилен-бис-карбамоилкапролактам	IX	2	77,5
Ацетилкапролактам	X	1	—

простотой синтеза соединений этого класса и высокими физико-механическими характеристиками получаемых с их помощью полимеров.

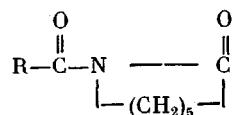
Методика проведения анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама и метод обработки экспериментальных данных, используемых для нахождения кинетических констант уравнения (1), подробно изложены в нашей работе [3].

Активаторами служили соединения\*, представленные в табл. 1.

Типичные исходные экспериментальные данные представляют собой зависимости температуры  $T$  в центре и у края реакционного сосуда (сферического реактора) от времени  $t$ . Пример таких данных для ряда активаторов, относящихся к зависимостям  $T(t)$ , измеренным в центре реактора, показан на рис. 1.

Как видно, скорость подъема температуры, а следовательно, и скорость процесса полимеризации в центре реакционного сосуда существенно зависят от химического строения активатора (при одной и той же концентрации катализатора). Наибольшую скорость реакции обеспечивает использование в качестве активатора IX, а вообще скорость полимеризации в присутствии карбамоилкапролактамов существенно выше, чем при использовании в качестве активатора X.

Механизм влияния химического строения активаторов на скорость полимеризации определяется скоростью присоединения аниона лактама, образующегося при диссоциации катализатора — натрий капролактама, которая зависит от строения радикала в активаторе, общую формулу которого можно представить в виде



Общей причиной влияния химического строения радикала R является то, что электроноакцепторные свойства радикала способствуют усилению поляризации имидной группы в направлении электрофильного заместителя, тем самым облегчая нуклеофильную атаку аниона лактама на возросший положительный заряд эндоциклической карбонильной группы [4, 5]. Исходя из этого соображения сильное активирующее влияние фенильной группы (как это видно из рис. 1) объясняется резко выраженными электроноакцепторными свойствами фенильного радикала. Этим, однако, не ограничена роль природы активатора, поскольку выбор активатора влияет на весь ход полимеризации [5] и свойства получаемого продукта [6].

\* Авторы благодарят В. Я. Кацобашвили за синтез некоторых соединений.

Аддукты ароматических диизоцианатов обладают большей активирующей способностью, чем X и I. Этот факт также хорошо виден на рис. 1. Это можно объяснить взаимным влиянием карбамоильных групп, каждая из которых обладает слабыми электроакцепторными свойствами. Тогда каждую группу соединения можно рассматривать в отдельности как радикал, имеющий электроакцепторный заместитель.

Дальнейшее увеличение электроотрицательности R для карбамоиллактамов не приводит к пропорциональному возрастанию скорости полимери-

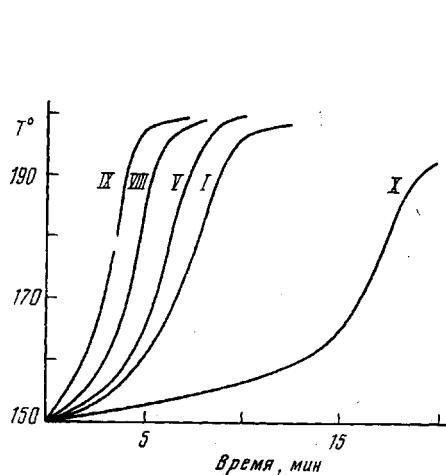


Рис. 1

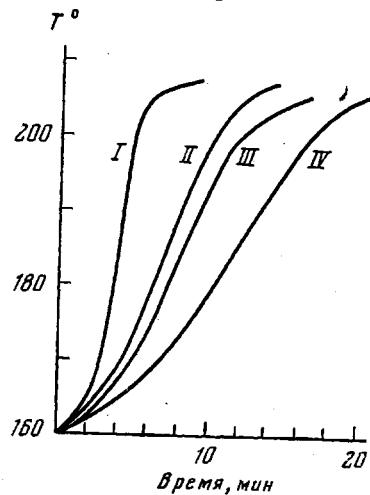


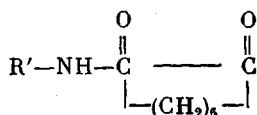
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения температуры полимеризующейся массы в центре реактора от природы активатора. Номера на кривых соответствуют номерам соединений табл. 1. Концентрация активатора:  $[A] = [K]/n$ , где  $n$  – функциональность активатора;  $[K] = 2,67 \cdot 10^{-2} M$

Рис. 2. Сопоставление скорости изменения температуры полимеризующейся массы при использовании в качестве активаторов хлорзамещенных карбамоилкапролактамов;  $[K] = [A] = 2,67 \cdot 10^{-2} M$

зации, как это имеет место для ациллактамов [7], а наоборот, снижает ее. Это хорошо видно на примере хлоропроизводных I (рис. 2). Введенный сильный электроакцепторный заместитель не только увеличивает электроотрицательность R но и приводит к возрастанию кислотности атома азота карбамоильной группы [8].

Таким образом, из рассмотрения ряда ароматических карбамоиллактамов в качестве активаторов анионной полимеризации следует, что увеличение электроотрицательности заместителя R' в карбамоилкапролактаме



может существенно повысить скорость полимеризации. Однако это повышение происходит до определенного предела; дальнейшее увеличение электроотрицательности приводит к обратному эффекту. Интересно заметить, что опыты, проведенные с использованием различных изомеров толуилен-бис-карбамоилкапролактама (т. е. соединений V и VI) и их смеси, показали (рис. 3), что положение второй карбамоильной группы не оказывает влияния на скорость процесса полимеризации.

Из всего ряда исследованных соединений наибольшей активирующей способностью обладает алифатический IX. Это кажется довольно удивительным, поскольку известно, что алифатические изоцианаты гораздо ме-

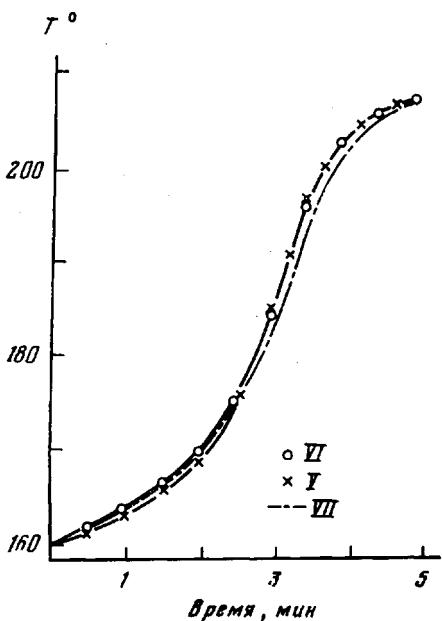


Рис. 3

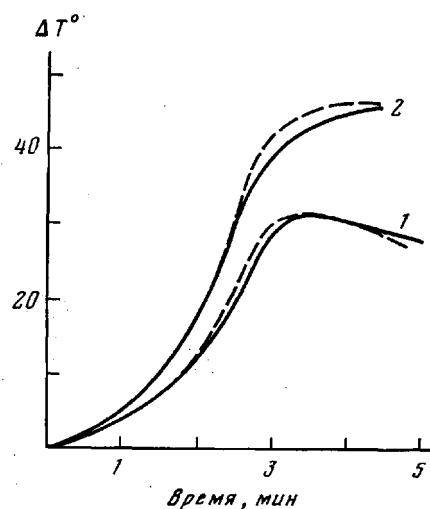
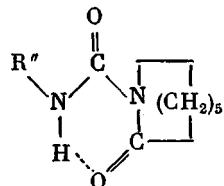


Рис. 4

Рис. 3. Сопоставление скорости изменения температуры полимеризующейся массы при использовании активаторов;  $[K]=2,67 \cdot 10^{-2} M$ ;  $[A]=1,335 \cdot 10^{-2} M$

Рис. 4. Зависимость изменения температуры  $\Delta T$  на стенке (1) и в центре (2) реактора при полимеризации капролактама с использованием в качестве активатора V. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет;  $[K]=2,67 \cdot 10^{-2} M$ ;  $[A]=1,335 \cdot 10^{-2} M$ ; начальная температура  $169^\circ$

нее активны, чем ароматические в реакциях с соединениями, имеющими подвижный протон [9]. Тем не менее эффект, аналогичный обнаруженному нами в отношении высокой активирующей способности IX, был описан в работе [8]. Очевидно, что высокую активность IX нельзя объяснить индуктивными эффектами. По-видимому, объяснение этого факта может быть связано с высказанным в работе [4] предположением о том, что в алкилкарбамоиллактамах образуются внутримолекулярные водородные связи



что приводит к энергетической стабилизации полярной структуры с карбонильной связью.

Количественное обсуждение полученных кинетических данных основывается на использовании уравнения (1), в котором температурная зависимость константы  $k$  описывается обычным образом

$$k = K_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2)$$

Использование уравнений (1) и (2) для описания кинетики полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама со всеми перечисленными в табл. 1 активаторами вне зависимости от их функциональности дает вполне удовлетворительные результаты. Это видно, например, из рис. 4 при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных, например V.

Таблица 2

Кинетические константы, полученные при использовании различных активаторов анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама

Активатор	$\bar{k} \cdot 10^{-7}$ моль/л·мин	$E,$ ккал/моль	$Q,$ ккал/г	$(\bar{k} \cdot c_0) \cdot 10^{-8},$ моль/л·мин
X	0,58	16,8	30,5	1,50
I	1,49	20,0	31,5	1,74
V	1,83	15,6	31,5	2,70
VIII	2,40	17,3	31,5	2,45
IX	3,50	13,0	31,5	0,40

При сопоставлении скоростей реакции для различных активаторов использовали следующие условия. Для монофункциональных активаторов  $[A]$  была равна концентрация катализатора  $[K]$ . Для полифункциональных активаторов концентрации  $[A]$  и  $[K]$  выбирали таким образом, чтобы выполнялось условие  $[K] = [A] \cdot n$ , где  $n$  — функциональность активатора. Для того чтобы получить значения кинетических констант с размерностью моль/л·мин, ниже используются не безразмерные величины  $K_0$  и  $c_0$ , а их произведения на начальную концентрацию мономера  $[M]_0$ ,  $\bar{k} = K_0 [M]_0$  и вместо  $c_0$  используется более показательная величина  $\bar{c} = \bar{k} \cdot c_0 = K_0 \cdot c_0 [M]_0$ .

Результаты обработки экспериментальных данных для одного фиксированного значения  $[A]$  представлены в табл. 2, куда включены значения  $\bar{k}$ ;  $\bar{c} = \bar{k} \cdot c_0$ ;  $E$  и теплоты реакции полимеризации  $Q$ . Эти данные относятся к одному и тому же значению  $[K] = 2,67 \cdot 10^{-2} M$ .

Влияние концентраций  $[A]$  и  $[K]$  сказывается на значениях констант  $\bar{k}$  и  $\bar{c}$ . Было установлено (в опытах, проведенных при соблюдении условия  $[K] = [A] \cdot n$ ), что для всех исследованных активаторов  $\bar{k}$  прямо пропорционально величине  $([A] \cdot [K])$ , а  $\bar{c}$  — величине  $([A] \cdot [K])^{1/2}$ . Пример концентрационных зависимостей кинетических констант для VIII показан на рис. 5, из которого видно выполнение указанных соотношений. Отсюда непосредственно следует, что константа  $c_0$  оказывается обратно пропорциональной величине  $([A] \cdot [K])^{1/2}$  или (поскольку во всех исследованных случаях выполнялось соотношение  $[K] = [A] \cdot n$ ) величина  $c_0$  обратно пропорциональна  $[A]$ .

Таким образом, полученные результаты можно сформулировать как экспериментальное доказательство применимости для описания кинетики анионной активированной полимеризации капролактама уравнения

$$\frac{d\beta}{dt} = K \frac{[K][A]}{[M]_0} \cdot (1-\beta) \left( 1 + \frac{m}{([K][A])^{1/2}} \cdot \beta \right) \cdot e^{-E/RT} \quad (3)$$

Величина константы  $K$ , предэкспоненциального множителя, позволяет сравнить эффективность использования активатора на начальной стадии процесса ( $\beta \ll 1$ ), а величина константы  $m$  показывает интенсивность автокатализа в процессе роста цепи. Значения этих констант для исследованных активаторов, которые расположены в порядке возрастания  $K$ , таковы

Активатор	X	I	V	VIII	IX
$K \cdot 10^{-10},$ л/моль·мин	0,77	2,22	2,70	6,70	10,00
$m,$ моль/л	0,93	0,36	0,70	0,16	0,03

Полученные значения кинетических констант дают основания для количественного сопоставления активирующих соединений между собой и расчета хода протекания полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в различных условиях по температуре, концентрации катализитической системы и природе используемого активатора.

С целью независимой проверки полученных количественных результатов был применен дифференциальный метод нахождения кинетических констант, предложенный в работе [10]. Его преимуществом является возможность определения  $\bar{k}$  и  $E$  безотносительно принятого кинетического

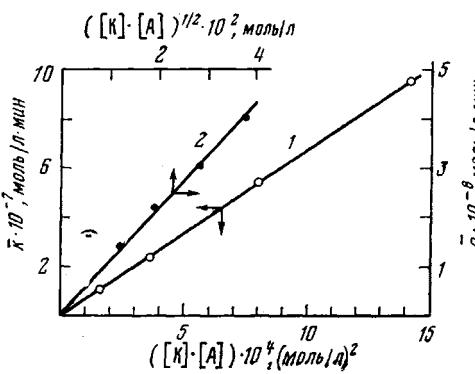


Рис. 5

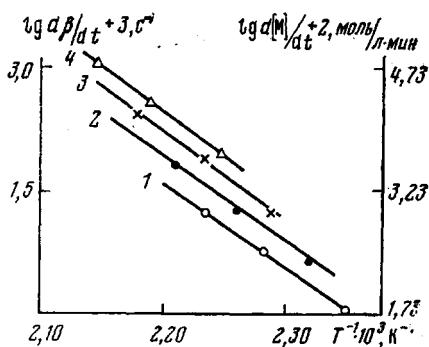
Рис. 5. Зависимости констант  $\bar{k}$  от  $([A][K])$  (1) и  $\bar{c}$  от  $([A][K])^{1/2}$  (2) для VIII

Рис. 6

Рис. 6. Расчет энергии активации  $E$  дифференциальным методом для V  
значения  $\beta$ : 0,1 (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,5 (4).  $[K]=2,67 \cdot 10^{-2} M$ ;  $[A]=1,335 \cdot 10^{-2} M$ 

уравнения. При помощи этого метода для бифункционального активатора V при различных степенях превращения  $\beta$  (рис. 6) рассчитали энергию активации, которая оказалась равной  $E=17,5 \pm 1,5$  ккал/моль, и значения константы  $\bar{k}=1,3 \cdot 10^7$  моль/л·мин. Эти величины хорошо согласуются с данными, приведенными в табл. 2.

Таким образом, использование термометрического метода изучения кинетики анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама дало основание для последовательного сравнения эффективности различных активаторов, подтвердило обнаруженный ранее эффект автоускорения этой реакции, а также позволило найти значения кинетических констант и установить вид их зависимостей от концентраций катализатора и активатора.

Отделение Института  
химической физики АН СССР  
Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
3 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stehlíček, J. Šebenda, O. Wichterle, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 1236, 1964.
2. T. M. Фрунзе, В. В. Курашев, В. А. Котельников, Т. В. Волкова, Успехи химии, 48, 1855, 1979.
3. А. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. Н. Иванова, З. С. Андрианова, Высокомолек. соед., А21, 283, 1979.
4. G. Falkenstein, H. Dörfel, Makromolec. Chem., 127, 34, 1969.
5. J. Šebenda, J. Macromolec. Sci., A6, 1145, 1972.
6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., 8, 519, 1966.
7. J. Stehlíček, J. Labsky, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 32, 545, 1967.
8. J. Stehlíček, K. Gehrke, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 32, 370, 1967.
9. Дж. Х. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Мир», 1968.
10. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, Ж. физ. химии, 40, 179, 1967.

#### KINETIC STUDIES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM IN THE PRESENCE OF CARBAMOYL CAPROLACTAMS

*Malkin A. Ya., Frolov V. G., Ivanova A. N., Andrianova Z. S.,  
Alekseechenko L. A.*

#### Summary

The kinetics of anionic activated polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam has been studied by the thermometric method. The results obtained permitted to compare consistently the efficiencies of different promoters (carbamoylcyclolactams) and confirmed the autoacceleration effect established earlier. The values of kinetic constants were found and their dependences on the catalyst and promoter concentrations were established.