

УДК 541.64:542.952:546 (82+76+47)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КАПРО- И ДОДЕКАЛАКТАМА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ОКИСЛАМИ
d-МЕТАЛЛОВ: TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃ и ZnO**

Горбунова Е. В., Деев Ю. С., Рябов Е. А.

Показана возможность использования окислов *d*-металлов: TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃ и ZnO – в качестве катализаторов полимеризации лактамов. Изучена кинетика полимеризации капролактама и додекалактама в их присутствии. Установлено, что реакция имеет первый порядок по концентрации мономера, а скорость ее прямо пропорциональна величине поверхности катализирующей добавки. Найдены значения эффективной энергии активации полимеризации капро- и додекалактама, составляющие $76,2 \pm 0,9$ и $108,8 \pm 0,9$ кДж/моль соответственно, а также энергия активации образования полидодеканамида с данной степенью полимеризации. Определены основные факторы, влияющие на катализитическую активность двуокиси титана.

В настоящее время окиснометаллические катализаторы находят широкое применение в реакциях органического синтеза, таких, как окисление, гидрирование, крекинг [1]. В то же время полимеризационные процессы, идущие с участием окислов металлов, занимают очень незначительное место. Только в последние годы стали проводиться исследования как полимеризации, так и прививки растущих макромолекул на твердых поверхностях высокодисперсных окислов [2]. Решение проблем в этой области в ряде случаев позволяет перейти к разработке этих процессов в промышленном масштабе [3].

При получении полиамидов из лактамов введение окислов металлов на стадии синтеза осуществляется либо с целью модификации, либо окраски полимера. В ряде случаев [4, 5] отмечалось повышение эффективности процесса в их присутствии. Однако окислы металлов не использовались в качестве основного и единственного катализатора полимеризации лактамов, хотя синтез композиционных материалов в условиях, когда наполнитель выполняет одновременно и роль катализатора, представляется достаточно перспективным.

Цель настоящей работы – исследование возможности полимеризации лактамов на примере капролактама (КЛ) и додекалактама (ДДЛ) при катализе процесса окислами переходных *d*-металлов: TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃ и ZnO.

Капролактам имел т. пл. 342 К, технический продукт ГОСТ 7850-74; додекалактам – т. пл. 425 К, технический продукт фирмы «ATO Chimie» (Франция).

Двуокись титана – марка ос.ч. МРТУ 6-09-5083-68, марки А-1, А0-1, Р-1, Р0-2 ГОСТ 9808-65, марка хлорная ТУ 48-10-2-73. Двуокись циркония – марка ос.ч. МРТУ 6-09-5705-68. Окись хрома – марка ч. МРТУ 6-09-6250-69. Окись цинка – марка ч. ГОСТ 10262-62.

Полимеризацию осуществляли как с исходными мономерами, так и с очищенными двукратной сублимацией в вакууме при 373 К и остаточном давлении 1,36 Па. Окислы металлов в ряде случаев перед использованием подвергали термовакуумной обработке при 673 К или на воздухе при 1073 К в течение 3–4 ч.

Полимеризацию проводили в стеклянных запаянных ампулах, предварительно отвакуумированных до остаточного давления ~1 Па. Для изучения процесса в условиях перемешивания был использован стальной реактор емкостью 0,5 л с якорной мешалкой. Реактор после загрузки продували азотом.

Степень превращения мономера находили гравиметрическим методом по количеству продукта, нерастворимого в этаноле (при полимеризации ДДЛ) или в воде (в случае КЛ).

Молекулярную массу полидодеканамида определяли вискозиметрическим методом в растворе *m*-крезола при 298 К и рассчитывали по формуле $[\eta] = 1 \cdot 10^{-3} M_v^{0.7}$ [6].

Величину удельной поверхности двуокиси титана измеряли по поглощению воздуха в жидком азоте [7].

Результаты кинетических исследований полимеризации ДДЛ в присутствии указанных окислов, а также КЛ при использовании двуокиси титана представлены на рис. 1 и в табл. 1. Реакцию в этом случае осуществляли в ампулах без перемешивания. Концентрация добавки составляла 5% от массы мономера, температуру изменяли в интервале 473–593 К.

Следует отметить, что очистка исходных лактамов и термическая обработка окислов металлов не повлияли на скорость реакции. Это свидетельст-

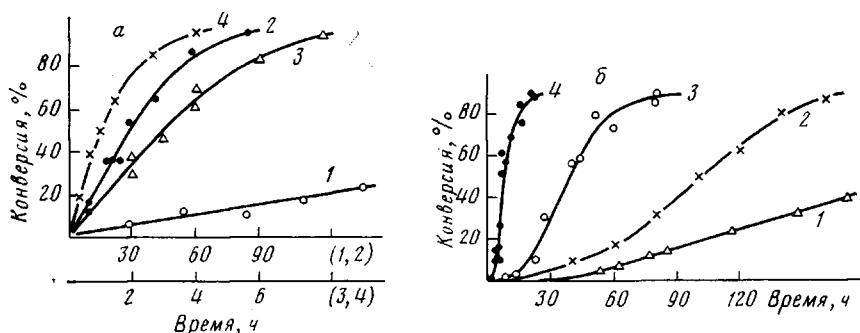


Рис. 1. Кинетика полимеризации ДДЛ (а) и КЛ (б) при 5% TiO_2 марки ос.ч и температурах: а: 1 – 473, 2 – 523, 3 – 573, 4 – 593 К (без перемешивания); б: 1 – 473, 2 – 498, 3 – 523, 4 – 573 (без перемешивания)

вует о том, что ускоряющее действие окислов металлов не связано с сорбированными на их поверхности молекулами N_2 , O_2 , H_2O . Действительно, расчеты, подтвержденные экспериментальными результатами, показали, что скорость полимеризации ДДЛ при 573 К за счет сорбированной на поверхности двуокиси титана воды составляет не более 0,2%/ч. Отсутствие ингибирующего влияния указанных соединений, которые могут блокировать активные центры поверхности [8], обусловлено, по-видимому, тем, что они, реагируя с лактамом, удаляются с поверхности в ходе синтеза (поскольку температура достаточно высока).

Для оценки эффективности катализа была проведена термическая полимеризация чистых мономеров и определен ее вклад в общую скорость катализируемого окислами процесса (табл. 1).

Сопоставительный анализ данных табл. 1 показывает, что все исследованные окислы металлов обладают катализирующей способностью по отношению к процессу полимеризации лактамов. По своей эффективности их можно расположить в ряд: $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$.

Из рис. 1, а и табл. 1 видно, что полимеризация ДДЛ характеризуется отсутствием индукционного периода независимо от температуры синтеза и типа добавки. Скорость реакции w сохраняется постоянной до конверсии мономера $\sim 50\%$, а при дальнейшем проведении процесса монотонно убывает.

Полимеризация КЛ отличается от ДДЛ наличием индукционного периода, кинетические кривые имеют S-образный вид. Следует отметить, что при увеличении температуры время выхода на равновесную степень превращения КЛ сокращается не только за счет возрастания скорости реакции, как это имеет место для ДДЛ, но и в результате уменьшения величины индукционного периода.

По зависимости начальной скорости полимеризации ДДЛ и максимальной скорости полимеризации КЛ от температуры была определена эффективная энергия активации E_{eff} , составляющая в случае ДДЛ $108,8 \pm 0,9$ кДж/моль, а для КЛ — $76,2 \pm 0,9$ кДж/моль (рис. 2). При этом полимеризация обоих мономеров, катализируемая добавками окислов металлов, характеризуется значительным понижением активационного барьера по сравнению с чисто термическим процессом (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика процессов полимеризации КЛ и ДДЛ в отсутствие и в присутствии двуокиси титана, двуокиси циркония, окиси хрома и окиси цинка (без перемешивания)

Мономер	Катализатор	T, K	Скорость полимеризации, %/ч	Индукционный период, ч	Эффективная энергия активации, кДж/моль
ДДЛ	—	523	0,006	—	255,3 ± 0,9
	—	573	1,5	—	—
	Двуокись титана	523	1,75	—	108,8 ± 0,9
	Двуокись титана	573	17,5	—	—
	Двуокись циркония	573	5,5	—	108,8 ± 0,9
	Окись хрома	573	4,2	—	—
	Окись цинка To же	523	0,4	—	108,8 ± 0,9
КЛ	—	523	0,7	110	120,9 ± 0,9
	—	573	7,4	10	—
	Двуокись титана	523	2,2	15	—
		573	9,0	2	76,2 ± 0,9

Обработка кинетических кривых полимеризации ДДЛ с TiO_2 в координатах $\ln \frac{[M]_0 - [M]_p}{[M] - [M]_p}$ — время, где $[M]_0$, $[M]$ и $[M]_p$ — исходная, текущая

и равновесная концентрация ДДЛ соответственно, показала, что реакция имеет первый порядок по концентрации мономера, начиная со степени превращения $\sim 50\%$ (рис. 3). По наклону линейных участков кривых рис. 3 были определены значения эффективной константы полимеризации ДДЛ, а по их температурной зависимости найдена E_{eff} , равная $107,2 \pm 0,9$ кДж/моль (т. е. то же, что и по зависимости $\lg w$ от $1/T$ при низкой конверсии), и предэкспоненциальный множитель, составляющий $(7,9 \pm 0,1) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (рис. 2). Был проведен расчет приведенной скорости

$$\frac{w}{[M] - [M]_p}$$

(табл. 2).

Установлено, что на начальной стадии процесса величина приведенной скорости монотонно возрастает, а после достижения 50% конверсии ДДЛ перестает изменяться. Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что отклонение реакции от первого порядка по концентрации мономера на начальной стадии связано, вероятно, с тем, что не было достигнуто стационарности по концентрации активных центров роста цепи.

При осуществлении полимеризации в условиях перемешивания установленные кинетические закономерности сохраняются, при этом E_{eff} увеличивается до $128,9 \pm 0,9$ кДж/моль, а абсолютное значение w возрастает в 1,5–2,5 раза. Отмеченные изменения являются, видимо, следствием ликвидации незначительных диффузионных ограничений, имеющих место в отсутствие перемешивания и связанных с диффузией молекул мономера к растущим активным центрам.

Установлено, что эффективность двуокиси титана и, по всей вероятности, других окислов зависит от предыстории их получения. В табл. 3 приведены значения скорости полимеризации ДДЛ в зависимости от марки двуокиси титана.

Как следует из табл. 3, эффективность двуокиси титана изменяется в довольно широких пределах, а при использовании марок Р-1 и РО-2 отмечена практически полная их инертность. Полученные результаты позволили сделать вывод, что активность TiO_2 , как катализатора полимеризации лактамов зависит от величины ее удельной поверхности s и от степени чистоты. Необходимо отметить, что реактивные марки подвергаются дополнительной очистке и содержат на порядок меньше примесей тяжелых металлов по сравнению с пигментными марками. Вероятно, поэтому активность первых значительно выше при одинаковой величине s (образец 1 и 8 табл. 3). В то же время выпускаемые промышленностью пигментные

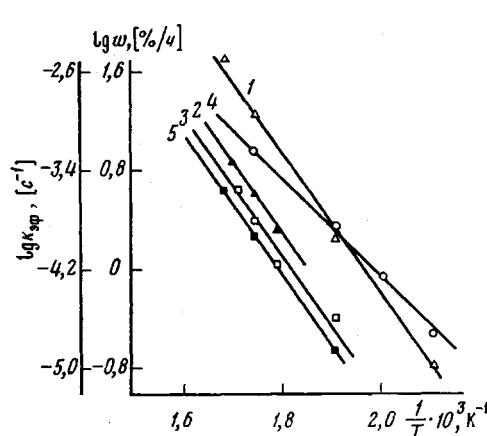


Рис. 2

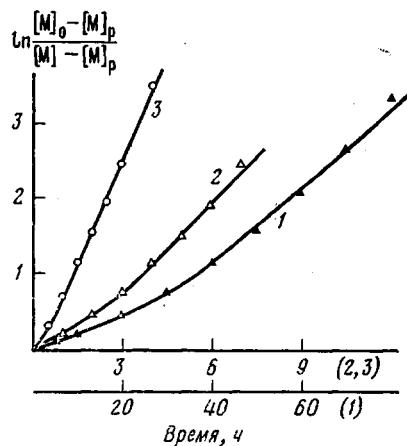


Рис. 3

Рис. 2. Влияние температуры на скорость полимеризации ДДЛ в присутствии TiO_2 (1), Cr_2O_3 (2), ZnO (3) и КЛ в присутствии TiO_2 (4), а также на эффективную константу скорости полимеризации ДДЛ (5) (5% катализатора, без перемешивания)

Рис. 3. Зависимость $\ln \frac{[M]_0 - [M]_p}{[M] - [M]_p}$ от продолжительности полимеризации ДДЛ в присутствии двуокиси титана марки ос. ч при температурах: 1 – 523, 2 – 573, 3 – 593 К (5% TiO_2 , без перемешивания)

марки проходят обязательную обработку окислами (K_2O , P_2O_5 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) в целях стабилизации типа кристаллической решетки (рутил или анатаз) и размера частиц. Это, по всей видимости, и приводит к еще большему снижению их катализирующей способности, которая определяется качественным и количественным составом указанных окислов на поверхности TiO_2 .

Влияние величины s на скорость изучаемого процесса проиллюстрировано данными, приведенными на рис. 4, на примере TiO_2 марки ос. ч и ряда опытных партий, полученных по сернокислотному методу. Установлено, что скорость полимеризации ДДЛ является линейной функцией величины s TiO_2 . Наряду с уменьшением величины удельной поверхности по мере повышения температуры прокаливания окисла происходит переход от анатазной формы к рутильной. Видимо, тип кристаллической решетки не оказывается на катализирующей активности двуокиси титана, иначе на зависимости w от s при изменении этого параметра должен наблюдаваться перегиб.

Была также исследована зависимость w для ДДЛ от концентрации двуокиси титана. Из рис. 5 видно, что скорость расходования ДДЛ прямо пропорциональна концентрации TiO_2 во всем исследованном интервале независимо от марки TiO_2 и температуры синтеза.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что полимеризация лактамов имеет первый порядок по кон-

центрации мономера и скорость ее пропорциональна поверхности окислов, катализирующих полимеризацию.

Кроме макрокинетических исследований было проведено определение молекулярной массы \bar{M}_v полидодеканамида в зависимости от степени завершенности реакции, температуры синтеза и концентрации двуокиси титана (рис. 6). Особенностью рассматриваемого процесса является весьма своеобразная зависимость \bar{M}_v от конверсии мономера в отличие от линей-

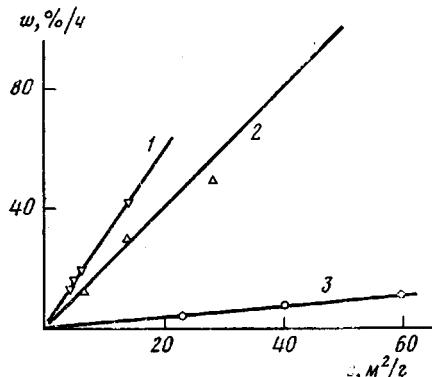


Рис. 4

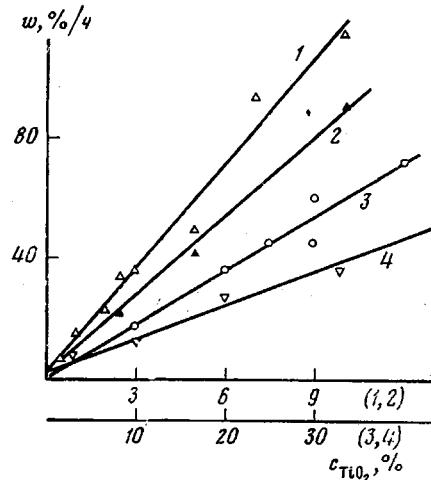


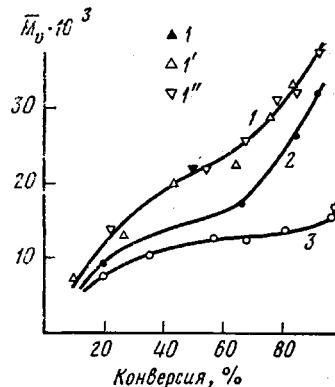
Рис. 5

Рис. 4. Влияние величины удельной поверхности TiO_2 на скорость полимеризации ДДЛ: 1 – TiO_2 марки ос.ч., 5%, 573 К; 2 – опытные партии TiO_2 , 5%, 573 К, 3 – опытные партии TiO_2 , 0,5%, 558 К (при перемешивании)

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации ДДЛ от концентрации TiO_2 : 1, 3 – опытная партия, 2 – марка ос.ч., 4 – марка А0-1; 1, 2, 4 – 573, 3 – 523 К (при перемешивании)

Рис. 6. Изменение средневязкостной молекулярной массы полимера по мере превращения ДДЛ в присутствии TiO_2 марки А0-1 в количестве: 1 – 3, 1' – 10, 1'' – 20, 2 – 33, 3 – 10%; 1, 1', 1'', 2 – 573, 3 – 603 К (при перемешивании)

Рис. 6



ной, которая наблюдается при гомогенном инициировании [9]. Из рис. 6 видно, что на начальном участке \bar{M}_v довольно быстро увеличивается, затем темпы ее нарастания замедляются и только в области, близкой к равновесию цикл – цепь, снова имеет место ее резкий подъем. При возрастании температуры \bar{M}_v уменьшается, в то время как при гидролитической полимеризации она не зависит от температуры [9]. По зависимости $\lg \bar{M}_v$ для равновесного полимера от обратной температуры была определена энергия активации образования полимера с данной степенью полимеризации, равная $50,7 \pm 0,9$ кДж/моль. Концентрация двуокиси титана до 20% от массы мономера не влияет на величину молекулярной массы, которая в этом случае является функцией только температуры и конверсии. При дальнейшем увеличении содержания TiO_2 \bar{M}_v падает (рис. 6, кривая 2). Отсюда следует, что молекулярную массу полимера можно регулировать, варьируя температуру синтеза и концентрацию катализатора.

Таблица 2

Значения приведенной скорости v при полимеризации ДДЛ с TiO_2
в количестве 5% от массы мономера (без перемешивания)

Конверсия мономера, %	$v \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$ при $T, \text{ К}$			Конверсия мономера, %	$v \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$ при $T, \text{ К}$		
	523	573	593		523	573	593
40	0,83	8,3	23,5	70	1,12	12,2	24,9
50	1,04	10,5	24,6	80	1,09	12,0	24,8
60	1,08	11,9	24,2	90	1,14	12,5	24,8

Таблица 3

Характеристика различных марок TiO_2 и значения скорости полимеризации
ДДЛ в их присутствии
(Перемешивание, 573К)

Образец, №	Марка TiO_2	Назначение TiO_2	Способ получения TiO_2	Вид дополнительной обработки TiO_2	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Скорость полимеризации, %/ч
1	Ос. ч	Для реактивных целей	Хлорный	—	14,0	42,0
2	Хлорная	Для пигментных целей	»	Al_2O_3	7,0	12,0
3	A-1	То же	Серно-кислотный	P_2O_5, K_2O	12,0	13,5
4	AO-1	»	»	$P_2O_5, K_2O, Al_2O_3, SiO_2$	13,6	7,5
5	P-1	»	»	P_2O_5, K_2O, ZnO	7,3	2,0
6	PO-2	»	»	$P_2O_5, K_2O, Al_2O_3, SiO_2, ZnO$	9,0	2,0
7	Опытная партия	»	»	—	28,3	49,0
8	То же	»	»	—	13,5	30,0

Таблица 4

Изменение числа полимерных цепей n в зависимости от конверсии мономера при полимеризации ДДЛ, катализируемой двуокисью титана марки AO-1 в количестве 10% от массы мономера *

Конверсия мономера, %	$n \cdot 10^{-20}$ при $T, \text{ К}$		Конверсия мономера, %	$n \cdot 10^{-20}$ при $T, \text{ К}$	
	573	603		573	603
20	0,100	0,170	60	0,157	0,290
40	0,127	0,218	80	0,161	0,370

* В расчете на 0,001 кг продуктов полимеризации.

Расчет числа полимерных цепей показал, что их количество возрастает по мере протекания процесса (табл. 4), тогда как при гидролитической полимеризации оно устанавливается постоянным уже на ранней стадии [10].

На основании совокупности экспериментальных данных можно заключить, что в рассматриваемом процессе роль окислов d -металлов, вероятно, сводится к тому, что активные центры поверхности, взаимодействуя с сорбированными на них молекулами лактама, активируют последние, способствуя ослаблению амидной связи.

Известно, что на поверхности окислов металлов имеются центры кислотного (катионы металлов) и основного (ОН-группы) характера. При этом

можно заключить, что гидроксильные группы не оказывают влияния на исследуемый процесс. Это следует из того экспериментально установленного факта, что двуокись титана марки РО-2, обладающая основными свойствами поверхности [11], проявляет практически полную инертность при добавлении ее к лактаму. Отсюда вытекает, что за каталитическую активность окислов переходных металлов ответственны ионы металла с кислородной вакансией. Аналогичное мнение высказывается в ряде работ, посвященных изучению проблем гетерогенного катализа [12].

Следует также подчеркнуть, что добавка катализатора, оставаясь в полимере, играет роль наполнителя. Это обусловливает отличие ряда свойств полученной композиции от ненаполненного полимера. Имеет место увеличение прочностных показателей, уменьшение износа и наряду с этим снижение стоимости. В то же время при введении тех же количеств двуокиси титана (10–15% от массы мономера) в полиамид 12 на двухшнековом экструдере наблюдается резкое ухудшение эластических свойств полимера.

Таким образом, установленная в данной работе возможность синтеза полиамидов, наполненных дисперсными окислами металлов, выполняющими одновременно роль катализаторов, представляет собой новый перспективный подход к получению композиционных материалов, обладающий рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами наполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Томас, У. Томас, Гетерогенный катализ, «Мир», 1969, стр. 315, 332, 365.
2. М. Т. Брык, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений (Итоги науки и техники), 4, 142, 1973.
3. А. Дженкинс, Л. Ледвис, Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», 1977, стр. 484.
4. Й. Ямато, Н. Накатига. Японск. пат. 7232491, 1972.
5. D. Taber, Пат. США 3174951, 1965.
6. А. Г. Морозов, Е. Д. Альтшуллер, А. В. Павлов, М. К. Доброхотова, Пласт. массы, 1972, № 8, 72.
7. А. Л. Клячко-Гуревич, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, № 10, 1884.
8. А. А. Деегтярева, А. А. Каган, А. В. Уваров, В. А. Шрубович, Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970, стр. 165.
9. H. G. Elias, A. Fritz, Makromolek. Chem., 114, 31, 1968.
10. Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Высокомолек. соед., A20, 1351, 1978.
11. В. Ю. Эрман, С. Н. Толстая, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 31, 617, 1969.
12. Г. М. Жаброва, В. И. Владимириова, Успехи химии, 38, 711, 1969.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
28.XII.1979

STUDY OF THE POLYMERIZATION OF CAPRO- AND DODECALACTAM CATALYZED BY *d*-METALS OXIDES: TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃ AND ZnO

Gorbunova Ye. V., Deev Yu. S., Ryabov Ye. A.

Summary

The possibility of using of *d*-metals oxides: TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃ and ZnO as catalysts of lactams polymerization has been shown. The kinetics of caprolactam and dodecalactam polymerization in their presence was studied. The first order of the reaction towards the monomer was found with the rate being proportional to the value of catalyst surface. The values of effective activation energy of capro- and dodecalactam polymerization were found being equal to 76.2±0.9 and 108.8±0.9 kJ/mol respectively, as well as the value of the activation energy of formation of polydodecane amide with given degree of polymerization. The main factors affecting the catalytic activity of titanium dioxide were determined.