

Авторы выражают благодарность за предоставление образцов и обсуждение результатов И. В. Адоровой, Л. И. Рейтбурд и О. С. Матюхиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Evreinov V. V., Romanov A. K., Entelis S. G. J. Chromatography, 1970, v. 53, p. 109.
2. Гурьяннова В. В., Алкаева О. Ф., Меламед С. Е., Рейтбурд Л. И., Наркон А. Л., Аршава Б. М., Павлов А. В., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 375.
3. Прудскова Т. Н., Гурьяннова В. В., Плещкова А. П., Павлов А. В., Адорова И. В., Файдель Г. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 211.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
4.II.1984

УДК 541.64:546.815

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАПРОЛАКТАМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЦЕТАТА СВИНЦА

Спасская Р. И., Зильберман Е. Н.

Полимеризация капролактама ускоряется под действием большого числа различных веществ [1], в том числе сравнительно недавно предложенных и еще мало изученных окислов металлов [2], а также некоторых солей [3—5]. Подробно же влияние солей органических кислот на полимеризацию капролактама в безводной среде практически не изучали. С другой стороны, известно, что карбоксилаты свинца и ряда других металлов ускоряют реакции амидов карбоновых кислот с аминами, спиртами и другими реагентами [6], капролактама с ПВС [7]. На этом основании можно было ожидать ускоряющего действия тех же солей на полимеризацию капролактама как замещенного циклического амида.

В настоящей работе приведены результаты изучения полимеризации капролактама под действием ацетата свинца в безводной среде, а также сравнительные данные по взаимодействию неполимеризующегося амида (валерамида) с ацетатом свинца в тех же условиях.

Использовали свежеприготовленный капролактам (ГОСТ 78-50-74), при нагревании (250° , 12 ч) которого в отсутствие воды или других ускоряющих добавок полимер не образовывался. Ацетат свинца обезвоживали в вакууме при 170° . Валерамид имел константы, соответствующие литературным данным.

Капролактам и ацетат свинца в заданных соотношениях (1 : (0,01÷0,20)) выдерживали в запаянных ампулах в термостате (130 — 250°) при перемешивании. Непреагировавший капролактам в реакционных смесях, полученных при температурах до 200° , определяли хроматографическим анализом метанольных растворов. Из реакционных смесей, полученных при повышенных температурах (220° и выше), непреагировавшие капролактам и ацетат свинца удаляли водной экстракцией. Нерастворимые в воде полимерные продукты содержали свинец, для удаления которого проводили обработку 20%-ной серной кислотой. При этом полимеры растворялись, а образовавшийся сульфат свинца отфильтровывали. Разбавлением сернокислого раствора водой и нейтрализацией его щелочью (до pH 3-4) высаждали полимер, в котором определяли кислотные, основные и N-ацетильные группы по методикам работы [8].

Валерамид в смеси с ацетатом свинца в соотношении 1 : 0,25 нагревали в запаянных ампулах при 200° . Реакционные смеси растворяли в метаноле и хроматографически определяли ацетамид и валерамид.

Для оценки ускоряющего действия ацетата свинца на превращения капролактама смеси его с 5 мол. % этой соли нагревали при 220 — 255° . По-

лимеризация, как и ожидали, протекала с высокой скоростью (рис. 1), хотя медленнее, чем гидролитическая, проведенная для сравнения в тех же условиях. При этом наблюдается типичная для семичленного лактама S-образная зависимость степени превращения от времени [1].

Скорость превращения капролактама в присутствии ацетата свинца сильно зависит от соотношения исходных реагентов (рис. 2). При соотношениях, близких к эквимольным, взаимодействие весьма интенсивно.

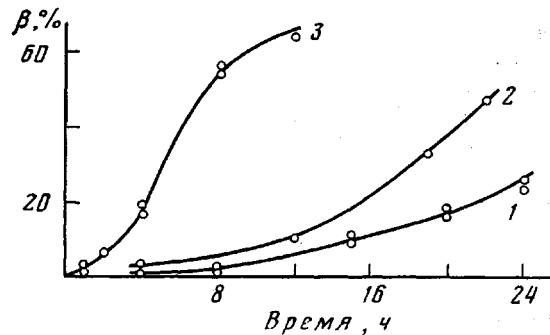


Рис. 1

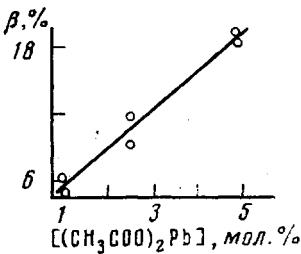


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода поликапроамида β от продолжительности полимеризации в присутствии 5 мол. % ацетата свинца при 220 (1), 235 (2) и 255° (3)

Рис. 2. Зависимость выхода поликапроамида β от концентрации ацетата свинца при 255° и продолжительности реакции 4 ч

и протекает до глубоких степеней превращения уже при 180–200° (рис. 3). Процесс, судя по кинетическим кривым убыли капролактама, имеет обратимый характер. Реакционные смеси этой серии опытов (рис. 3) легко растворялись в воде, метаноле, ацетоне и других растворителях, что затрудняло выделение продуктов превращения капролактама.

При меньшем содержании соли свинца и более высокой температуре продукты реакции легко выделялись путем экстракции водой капролакта-

Условия синтеза и некоторые характеристики продуктов полимеризации капролактама в присутствии ацетата свинца

T°	Время, ч	Ацетат свинца, мол., %	Выход полимера, %	Pb ²⁺ в полимере, %	[COOH], мг-экв/г	[COCH ₃] _n , мг-экв/г	Основные группы, мг-экв/г	M *
235	12	5	25	12,0	1,25	—	0,014	800
	20	5	52	10,5	1,05	0,86	—	960
	12	10	40	15,4	1,47	—	—	680
	20	10	65	13,9	1,05	0,81	—	950
	12	20	50	20,6	1,29	0,99	0,038	780
	20	20	63	19,3	1,20	1,09	0,035	830
255	6	5	61	9,0	0,63	0,49	0,058	1570
	12	5	75	8,5	0,67	0,51	0,044	1500
	6	10	72	13,6	0,89	0,55	0,062	1120
	12	10	81	13,8	0,80	0,48	0,043	1250
250	6	20	58	20,4	0,78	0,65	0,060	1300
	24	2,5	72	4,6	0,28	0,24	0,051	3570

* Рассчитана по содержанию COOH-групп.

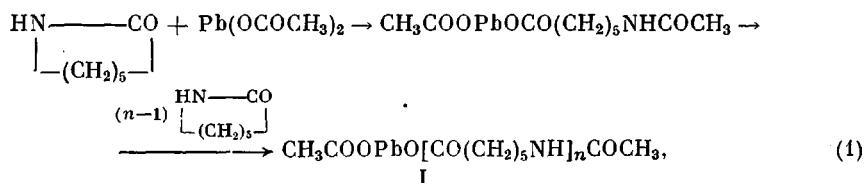
ма и ацетата свинца (очевидно, ввиду их большей ММ) и содержали свинец в виде Pb²⁺, концевые аминоацетильные группы и были растворимы в бензиловом спирте, феноле и частично в метаноле. После переосаждения из серной кислоты в полимерах кроме ацетильных были найдены карбоксильные и основные группы. Состав полимерных продуктов в зависи-

мости от температуры синтеза и соотношения между реагентами представлен в таблице.

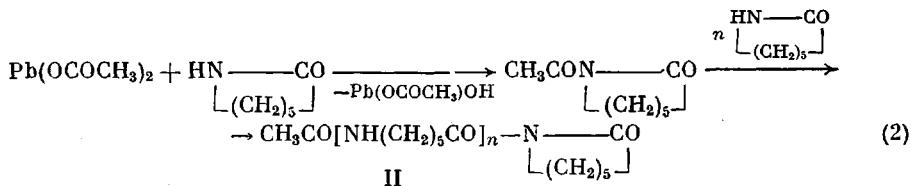
Концевые карбоксильные и аминоацетильные группы содержатся в полимерах примерно в эквимольных количествах, содержание же основных групп в этих полимерах в отличие от полимеров, полученных гидролитической полимеризацией или полимеризацией в присутствии солей и воды [4], значительно меньше, чем кислотных.

Средние ММ полимеров, рассчитанные по концевым карбоксильным группам, во всех случаях невелики и заметно зависят от температуры, в то время как от количества добавленного ацетата свинца (в интервале 5–20 мол. %) и времени нагревания зависит слабо. Такая картина наблюдается и при автополимеризации лактамов [9]. Однако при значительном уменьшении количества ацетата свинца (до 1,5–2,5 мол. %) степень полимеризации существенно возрастает.

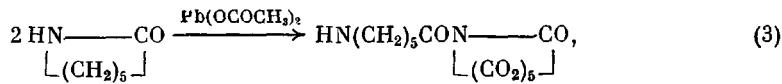
При интерпретации экспериментальных данных мы исходили из предположения, что ацетат свинца в реакционной системе выполняет две основные функции. Одна из них состоит в том, что он является ацилирующим агентом и может участвовать как в переацелировании соли путем последовательного внедрения карбоамидных звеньев по связи —O—Ac с образованием продуктов структуры I



так и в ацилировании капролактама с образованием N-ацетилкапролактама (II), который активирует полимеризацию, и основной соли свинца



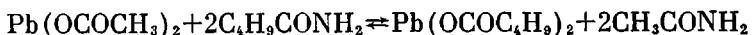
Другая роль ацетата свинца может заключаться в образовании комплексов за счет координации ионов Pb^{2+} с карбонильным кислородом амидной группы лактама. При этом сильно повышается нуклеофильность амидной группы и ацилирующая способность координированной молекулы, что способствует образованию N-аминокапролактама



который в соответствии с ранее предложенными механизмами [1, 10] является центром роста полимерных цепей.

Обработка серной кислотой продуктов, имеющих структуру I и II, приводит к образованию полимеров с концевыми ацетильными и карбоксильными группами, что согласуется с экспериментальными данными. Для подтверждения возможности протекания полимеризации капролактама по схеме (1) изучено взаимодействие ацетата свинца с валерамидом, т. е. в системе, в которой исключается полимеризация. Основным продуктом реакции в этом случае был ацетамид, выход которого при 200° за 3–4 ч нагревания достигал постоянного значения и составлял ~70% от теорети-

ческого (рис. 4)



При этом ацетат свинца реагирует с валерамиидом с большей скоростью, чем с замещенным амидом — капролактамом. N-Ацетилвалерамид, который мог образоваться по схеме (2), не был найден, что свидетельствует о взаимодействии капролактама с ацетатом свинца преимущественно по схеме (1).

Наличие незначительного количества основных (по-видимому, аминных) групп в продуктах полимеризации при повышенных температурах

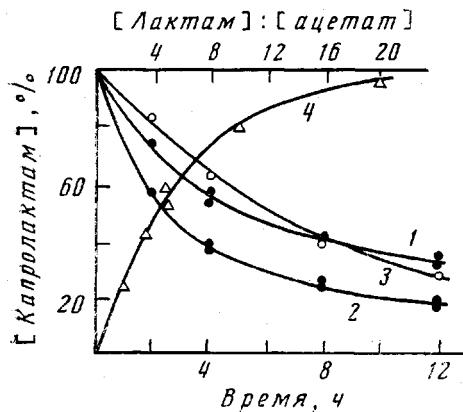


Рис. 3

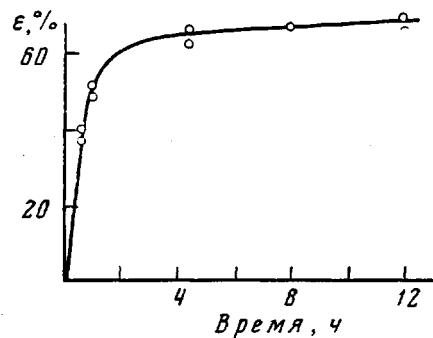


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени превращения капролактама при нагревании его с ацетатом свинца от продолжительности реакции (1-3) и от мольного соотношения реагентов (4): 1 - 180°, 2 - 200°, 2 : 1; 3 - 200°, 4 : 1; 4 - 200°, 8 ч

Рис. 4. Кинетическая кривая образования ацетамида ε при взаимодействии валерамида и ацетата свинца при 200° и мольном соотношении 4 : 1

объясняется схемой (3). Следует отметить, что основные группы образуются при автополимеризации капролактама [9] и при полимеризации его в присутствии некоторых других, не содержащих воды, катализаторов [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sebenda J. Progress in Polymer Sci., 1978, v. 6, № 3, p. 123.
2. Горбунова Е. В., Деев Ю. С., Рябов Е. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 811.
3. А. с. 171980 (ЧССР).— Опубл. в РЖХим, 1975, 5C324П.
4. Хайтин Б. Ш., Дроzd Ю. А., Фисюк Л. Т., Вольф Л. А. Хим. пром-сть, 1983, № 1, с. 5.
5. Nejedzlebova Z., Kubánek V., Kondelicova J. Chem. průmysl., 1982, № 12, с. 649.
6. Спасская Р. И., Хитрин С. В., Зильберман Е. Н., Шиншина Л. В. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1980, т. 23, № 1, с. 1346.
7. Спасская Р. И., Зильберман Е. Н. Высокомолек. соед. Б., 1983, т. 25, № 12, с. 889.
8. Методы исследования полимеров/Под ред. Праведникова А. Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 287.
9. Falgova I., Kondelicova J., Kralicek J. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 49, № 1, S. 75.
10. Вольф Л. А., Хайтин Б. Ш. Полимеризация капролактама. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 54.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
20.II.1984