

УДК 541.64:547.466.3

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ε-КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ КАПРОЛАКТАМАТА
АЛЮМИНИЯ**

Котельников В. А., Курашев В. В., Фрунзе Т. М.

Изучены кинетические особенности анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, инициируемой лактаматами щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) в присутствии капролактамата алюминия. Показано, что его присутствие в реакционной системе приводит к снижению скорости процесса, обусловленному образованием комплексного аниона $[AlKL_3]^-$, менее реакционноспособного, чем анион лактама. Установлено, что с увеличением температуры реакции возрастает активирующая способность капролактамата алюминия. Полимеризация сопровождается существенным увеличением молекулярной массы образующегося поликапроамида (чем без $AlKL_3$), зависящей от природы противоиона щелочного металла.

Анионная активированная полимеризация лактамов (АПЛ) приобретает в последние годы все большее промышленное значение. Наряду с сокращением энергозатрат АПЛ дает возможность проводить процесс по схеме мономер – изделие, что существенно расширяет возможности использования полiamидов в качестве конструкционных материалов.

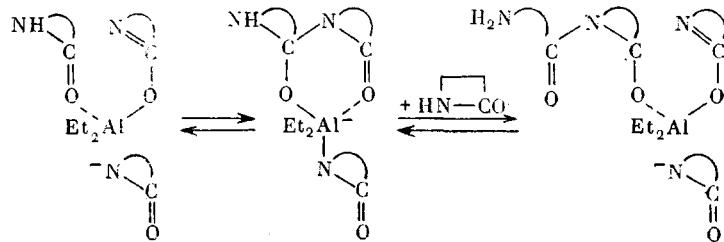
Одним из направлений в развитии исследований АПЛ является поиск новых катализитических систем, позволяющих регулировать скорость процесса и модифицировать свойства образующегося продукта.

Известно [1], что проведение анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама (АПКЛ) в присутствии алюминийорганических соединений приводит к образованию полiamидов исключительно высокой молекулярной массы (до $1,5 \cdot 10^5$), обладающих повышенной термостойкостью. По данным работ [2–7], в условиях проведения процесса триалкилалюминий взаимодействует с лактамом с образованием солей

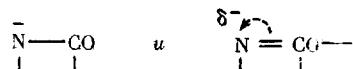


где n – степень замещения, равная 1–3. Образующиеся замещенные лактаматы алюминия могут действовать двояко: при температурах выше 230° они являются катализаторами полимеризации ϵ -капролактама, а при 140 – 200° в присутствии лактамов щелочных металлов способны выступать в роли активаторов АПКЛ [8].

Механизм каталитического действия соединений типа I окончательно не установлен. По мнению Сэкигучи [1], рост цепи может происходить в результате нуклеофильного присоединения лактимной формы $Et_2Al-C=N$ к карбонильному атому углерода ϵ -капролактама



Однако вследствие отрицательного заряда аниона лактама нуклеофильность фрагментов



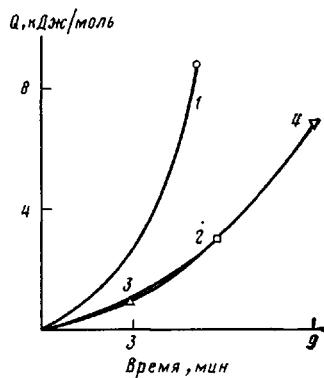


Рис. 1

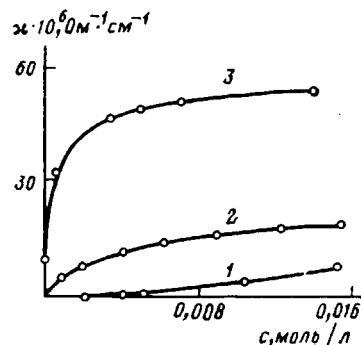


Рис. 2

Рис. 1. Влияние добавок АІКЛ₃ на кинетику анионной полимеризации ε-капролактама при 150°. [ККЛ]=[А]=0,0191 моль/л; [АІКЛ₃]=0 (1); 0,0191 (2); 0,0573 (3) и 0,0955 моль/л (4)

Рис. 2. Изменение электропроводности κ при 150° от концентрации в ε-капролактаме растворов АІКЛ₃ (1), ККЛ (2) и ККЛ в присутствии 0,0191 моль/л АІКЛ₃ (3)

должна существенно различаться. Поэтому более вероятным является рост цепи не по механизму, предложенному Сэкигучи, а с участием анионов лактама.

Ограниченностю литературных данных о кинетических закономерностях АПКЛ в присутствии капролактамата алюминия (АІКЛ₃) не позволяет сделать окончательных выводов о механизме рассматриваемого процесса.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок капролактамата алюминия на кинетику АПКЛ и изучению природы активных центров роста цепи. Изучали также влияние температуры реакции и исследовали молекулярную массу образующихся полиамидов в зависимости от природы катализаторов процесса. В качестве активатора использовали *N*-ацетил-ε-капролактам (А).

Капролактаматы K, Na и Li (ККЛ, NaКЛ, LiКЛ соответственно) получали по методике [9]; АІКЛ₃ — при взаимодействии Al(C₂H₅)₃ с избытком ε-капролактама (соотношение 1:50) и использовали в виде 0,7–3%-ных растворов в мономере. Степень замещения этильных групп, определенная газометрическим анализом, составляла 100%. *N*-ацетил-ε-капролактам синтезировали по методике [10]; т. кип. 84°/226 Па, n_D^{20} 1,4893, d_4^{20} 1,099 (т. кип. 125°/1,26 кПа, n_D^{20} 1,4891; d_4^{20} 1,095 [10]). Полимеризацию ε-капролактама осуществляли на изотермическом микрокалориметре ДАК-4-2 по методике [11].

Электропроводность реакционных растворов измеряли на кондуктометре ОК-102/1 (Венгрия) по стандартной методике. Постоянная измерительной ячейки колоколообразного электрода, калиброванная по KCl, составляла 0,777 см⁻¹. Измерительная частота прибора 80 Гц.

На рис. 1 приведены кинетические кривые АПКЛ, полученные в присутствии различных количеств АІКЛ₃. Видно, что добавление в полимеризационную систему АІКЛ₃ приводит к заметному уменьшению скорости тепловыделения. Вместе с тем увеличение концентрации капролактамата алюминия от 0,0191 до 0,0955 моль/л практически не влияет на скорость реакции.

Измерение электропроводности реакционных растворов (рис. 2) показало, что при добавлении АІКЛ₃ к раствору щелочной соли ε-капролактама резко возрастает удельная электропроводность (кривые 2, 3). Заметим, что АІКЛ₃ в расплаве ε-капролактама (рис. 2, кривая 1) для всех исследованных концентраций значительно ниже, чем удельная электропроводность ККЛ (K_d АІКЛ₃ составляет $\sim 10^{-7}$ моль/л [12], K_d ККЛ при тех же условиях равна $8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л [9]).

Таким образом, присутствие АІКЛ₃ в полимеризационной системе приводит, с одной стороны, к снижению скорости процесса, а с другой — к возрастанию электропроводности системы, что указывает на увеличение концентрации ионов. Это противоречие хорошо объяснимо, если допустить образование комплексной соли КАІКЛ₄, способность к дис-

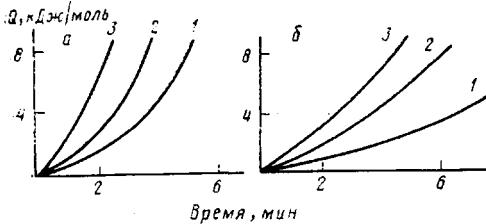


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые анионной полимеризации ϵ -капролактама в отсутствие AlKЛ_3 (а) и в присутствии 0,0191 моль/л AlKЛ_3 (б). $[\text{ККЛ}] = [\text{A}] = 0,0191 \text{ моль/л}; T = 150^\circ$ (1), 180° (2) и 200° (3)

Рис. 4. Кинетика тепловыделений в процессе изотермической полимеризации ϵ -капролактама при 180° и концентрации катализатора 0,0191 моль/л. 1 – ККЛ – А; 2 – NaKЛ – А; 3 – LiKЛ – А; 4 – ККЛ – AlKЛ_3 – А; 5 – NaKЛ – AlKЛ_3 – А; 6 – LiKЛ – AlKЛ_3 – А

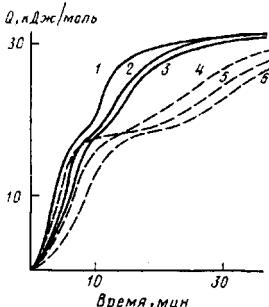
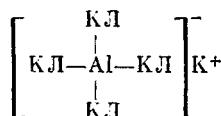
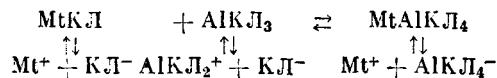


Рис. 4

социации которой вероятно выше, чем у ККЛ. В данном случае повышение удельной электропроводности полимеризационной системы будет сопровождаться понижением концентрации анионов лактама вследствие образования тетраэдрического комплекса



Ввиду делокализации отрицательного заряда между четырьмя лигандами и большого объема иона катализитическая активность AlKЛ_3^- , по всей вероятности, должна быть ниже, чем свободного аниона лактама. Тогда становится понятным уменьшение скорости полимеризации ϵ -капролактама при добавлении в полимеризационную систему AlKЛ (рис. 1). Концентрация активных центров при этом, очевидно, будет определяться равновесием реакций



и зависеть от условий проведения полимеризации и прежде всего от температуры процесса.

На рис. 3 приведены кинетические зависимости изменения теплоты полимеризации в диапазоне температур 150–200° без AlKЛ_3 (а) и в присутствии AlKЛ_3 (б). Как видно, все кинетические кривые имеют заметно выраженный автокаталитический характер, связанный, по мнению авторов работ [9, 11], с увеличением концентрации анионов лактама в ходе процессов. Сопоставление полученных кинетических данных по начальным скоростям полимеризации (v_0 при $t \rightarrow 0$) представлено в табл. 1.

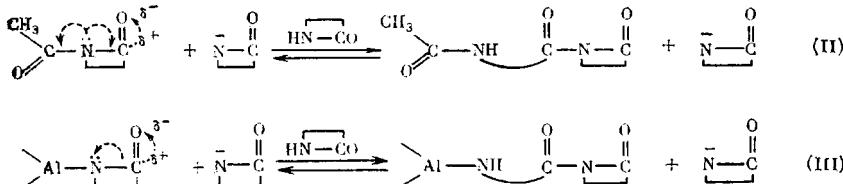
Таблица 1

Влияние добавок AlKЛ_3 на начальную скорость АПКЛ

T°	$v_0^* \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$v_0^{**} \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	v_0^{**}/v_0^*
150	3.23	2.06	0.64
180	5.79	4.43	0.77
200	10.27	8.68	0.85

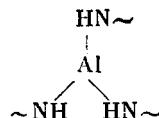
* $[\text{ККЛ}] = [\text{A}] = 0,0191 \text{ моль/л}$.** $[\text{ККЛ}] = [\text{A}] = [\text{AlKЛ}_3] = 0,0191 \text{ моль/л}$.

Как видно, с повышением температуры реакции возрастает отношение начальных скоростей полимеризации мономера в присутствии AlKL_3 , и без него, что, по-видимому, может указывать на увеличение активирующего эффекта капролактама алюминия в этих условиях. Очевидно, при полимеризации мономера в присутствии катализитической системы $\text{KKL} - \text{A} - \text{AlKL}_3$ в инициировании цепи могут участвовать обе активирующие группы — N -ацетил- ϵ -капролактам и капролактам алюминия



Энергии активации рассматриваемых реакций II и III составляют 66,56 [13] и 171,4 кДж/моль [8] соответственно. Сопоставление значений энергии активации рассматриваемых процессов с энергией активации, найденной для неактивированной щелочной полимеризации ϵ -капролактама ($E=213,4$ кДж/моль [1]), позволяет сделать заключение об относительно слабой активирующей способности AlKL_3 в исследуемой системе.

Наличие в молекуле AlKL_3 трех функциональных групп, по которым может происходить рост макромолекулы (реакция (III)), должно в конечном итоге привести к образованию высокомолекулярного разветвленного полимера с узлом ветвлений



Кроме того, за счет обменных реакций возможно также образование (по аналогии с $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -тремезиноил- ter - ϵ -капролактамом [14]) частично спиртовых структур, что было установлено для рассматриваемой реакционной системы в ряде исследований [3–6].

Таблица 2

Характеристики полимеров
($[\text{A}]=0,0191$; концентрация катализатора 0,0191 моль/л; 180°)

Катализатор	$[\text{AlKL}_3]$, моль/л	Конверсия, %	Содержание гель-фракции, %	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n^* \cdot 10^{-3}$ (золь-фракции)
KKL	0,0191	95,4	39,1	5,75	165
NaKL	0,0191	96,6	22,3	4,75	128
LiKL	0,0191	95,6	19,0	6,78	205
LiKL	—	94,7	—	3,69	91

* Рассчитана по уравнению $[\eta] = 7,45 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,743}$ [15].

В табл. 2 представлены характеристики полимеров, полученных в присутствии катализитической системы капролактамов щелочных металлов (K, Na, Li), AlKL_3 и N -ацетил- ϵ -капролактама.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что присутствие AlKL_3 приводит к существенному увеличению молекулярной массы полимеров (для LiKL в ~2 раза). Содержание гель-фракции не превышает 40% (при использовании трехфункционального активатора до 80% [14]) и падает в ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. При выдержке на воздухе полученных образцов при 180° в течение 72 ч заметно понижается характеристическая

вязкость и практически полностью исчезает нерастворимая фракция, что, вероятно, связано с разрывом связи Al — полимер.

На рис. 4 представлена кинетика тепловыделения в процессе изотермической полимеризации ϵ -капролактама в присутствии различных катализитических систем. Видно, что все кинетические кривые имеют заметно выраженный перегиб (при Q реакции ≈ 16 кДж/моль), что связано с раздельным протеканием двух процессов: полимеризации мономера и кристаллизацией образующегося полиамида. Присутствие в реакционной системе AlKL_3 (кривые 4—6) приводит как к уменьшению скорости кристаллизации, так и к понижению равновесной степени кристалличности.

Наблюдаемые различия в характере процесса кристаллизации, видимо, связаны со структурными особенностями образующихся хаотично разветвленных макроцепей и обусловлены пространственными затруднениями для плотной упаковки в полимерные кристаллы [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sekiguchi X. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 11. С. 2075.
2. Tani H., Konomi T. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 2. P. 301.
3. Konomi T., Tani H. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 8. P. 2269.
4. Blain R., Sekiguchi H. // Compt. rend. sci. 1965. t. 261. № 17. P. 3414.
5. Tani H., Konomi T. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2295.
6. Konomi T., Tani H. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 8. P. 2247.
7. Konomi T., Tani H. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 2. P. 515.
8. Konomi T., Tani H. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 2. P. 325.
9. Frunze T. M., Kotelnikov V. A., Volkova T. V., Kurashev V. V. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 8. P. 1079.
10. Benson A., Cairns T. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 2115.
11. Volkova T. B. Дис... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982. С. 49.
12. Puffr R., Sebenda J. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 8. P. 1037.
13. Greenly R. Z., Staufer J. C., Kurz J. E. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 6. P. 561.
14. Павлова С. А., Фрунзе Т. М., Дубровина Л. В., Курасев В. В., Зайцев Б. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 22.
15. Goebel C. V., Cefelin P., Stechlicek J., Sebenda J. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 5. P. 1411.
16. Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Коршак В. В., Бабчинец Т. М., Белавцева Е. М. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 70. № 3. С. 608.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
7.VII.1986

SOME FEATURES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM CAPROLACTAMATE

Kotel'nikov V. A., Kurashev V. V., Frunze T. M.

Summary

The kinetic features of anionic polymerization of ϵ -caprolactam initiated with alkaline metals (K^+ , Na^+ , Li^+) lactamates in the presence of aluminium caprolactamate (AlCL_3) have been studied. Its presence is shown to result in decrease of the process rate because of formation of the complex $[\text{AlCL}_4]^-$ anion being less reactive than lactam anion. Enhancing of temperature leads to increasing of activating capacity of aluminium caprolactamate. Polymerization is accompanied by essential increase of MM of formed polycapramide (comparing with the case without AlCL_3) depending on the nature of the alkaline metal counterion.