

УДК 541.64:539.26

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРО- И ДОДЕКАЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ МЕДИ, ВАНАДИЯ, МАРГАНЦА, МОЛИБДЕНА И КОБАЛЬТА

Горбунова Е. В., Казарян Л. Г., Цветков В. Д.,
Азиэль А. Е., Рябов Е. А., Деев Ю. С.

Исследована полимеризация капроп- и додекалактама в присутствии окислов меди, ванадия, марганца, молибдена и кобальта. Установлено, что указанные окислы металлов в отличие от TiO_2 , Cr_2O_3 , ZnO и ZrO_2 восстанавливаются в ходе полимеризации до состояния с низшей степенью окисления. Показана взаимосвязь величины индукционного периода, наблюдаемого при полимеризации, и продолжительности окисительно-восстановительной реакции между лактамом и окислом металла. Высказано предположение о возможной причине изменения валентного состояния инициирующих добавок. Показано, что закономерности, установленные для окислов, наблюдаются и при использовании других типов соединений переходных металлов.

В работах [1, 2] представлены результаты по синтезу ПА из лактамов при инициировании реакции окислами переходных металлов, показаны преимущества данного способа и перспективность его использования для получения наполненных композиций, что обуславливает необходимость глубокого и детального подхода к проблеме гетерогенного инициирования полимеризации лактамов. Имеющиеся по этому вопросу данные получены в основном при рассмотрении систем с использованием окислов титана, хрома, цинка и циркония [3], которые, хотя и представляют определенный научный и практический интерес, не дают полного представления об особенностях процесса полимеризации с участием поверхности твердой добавки. В связи с этим представляется необходимым расширение круга изучаемых твердых высокодисперсных добавок и систематизация экспериментального материала, что позволит подбирать активный наполнитель в зависимости от поставленной задачи и целенаправленно воздействовать как на кинетику процесса, так и свойства получаемого продукта.

В настоящей работе представлены результаты исследования полимеризации капролактама (КЛ) и додекалактама (ДДЛ) в присутствии пятиокиси ванадия, двуокиси марганца, окиси кобальта, окиси меди, закиси меди и трехокиси молибдена.

В работе использованы: капролактам (технический продукт марки «А», ГОСТ 7850-74), додекалактам (технический продукт фирмы «Atochem», Франция), пятиокись ванадия (квалификация ч., МРТУ 6-09-6594-70), двуокись марганца (квалификация ч., ГОСТ 4470-70), окись кобальта (квалификация ч., ТУ 6-09-2383-72), окись меди (квалификация ч.д.а., ГОСТ 16 539-79), закись меди (квалификация ч.д.а., ТУ 6-09-765-76), трехокись молибдена (квалификация ч.ч., МРТУ 6-09-3901-67).

Исходные мономеры очищали сублимацией в вакууме при 373 К и остаточном давлении 0,1–1,0 Па. Содержание влаги в них, определенное по методу Фишера, составляло 0,02–0,04%.

Полимеризацию лактамов осуществляли в стеклянных запаянных ампулах, предварительно отвакуумированных до остаточного давления 0,1–1,0 Па. Степень превращения мономера определяли гравиметрическим методом по количеству продукта, нерастворимого в этаноле (при полимеризации ДДЛ) или в воде (в случае КЛ).

Качественный и количественный анализ газообразных продуктов полимеризации осуществляли на масс-спектрометре МХ-1303. Исследование твердых продуктов проводили на масс-спектрометре JMS-01C с использованием прямого ввода.

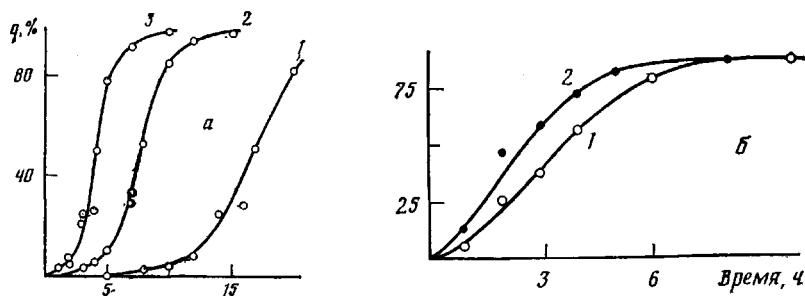


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера при полимеризации ДДЛ в присутствии 5% CuO (а) и КЛ (б). а: $T=558$ (1), 573 (2) и 583 К (3); б: $T=573$ К; 1 – 5% V₂O₅, 2 – Cu₂O

Для анализа изменения валентного состояния инициирующей добавки использовали рентгенографический метод. Рентгенограммы окислов металлов до и после полимеризации снимали на приборе ДРОН-1, используя никелевый фильтр для выделения медного K_{α} -излучения. При исследовании кинетики превращения CuO \rightarrow Cu₂O \rightarrow Cu в ходе полимеризации долю каждого компонента α_i рассчитывали по отношению интенсивности наиболее сильного рефлекса (J_i) данного компонента к сумме интенсивностей наиболее сильных рефлексов всех трех компонентов: $\alpha_i = J_i / (J_1 + J_2 + J_3)$. Идентификацию CuO, Cu₂O и Cu проводили по наличию соответствующих рефлексов на дифрактограммах: 002 – для CuO, 111 – для Cu₂O, 111 – для Cu.

Полимеризацию лактамов проводили в интервале температур 523–583 К при содержании добавки окисла металла 5% от массы мономера. Установлено, что кинетические кривые во всех случаях имеют более или менее ярко выраженный S-образный вид как для КЛ, так и для ДДЛ. В качестве примера на рис. 1, а представлена кинетика полимеризации ДДЛ в присутствии CuO, а на рис. 1, б – КЛ при использовании CuO₂ и V₂O₅. Из сопоставления экспериментальных данных следует, что величина индукционного периода τ_i , значение максимальной скорости расходования мономера w_{\max} , время достижения равновесной степени превращения мономера τ_p определяются размером лактамного цикла, типом введенной добавки и условиями синтеза. В табл. 1 приведены основные макрокинетические параметры полимеризации КЛ и ДДЛ, из анализа которых видно, что полимеризация КЛ протекает более интенсивно, чем полимеризация ДДЛ при использовании одинаковых окисных добавок. Повышенная реакционная способность семичленного цикла по сравнению с тринацатичленным отмечена и при гомогенном инициировании [4], а также при автополимеризации лактамов [5].

Изученные окислы металлов по своей активности можно расположить в следующий ряд: CuO \geq V₂O₅ \geq MoO₃ $>$ Co₂O₃ $>$ MnO₂ $>$ Cu₂O, если исходить из сопоставления продолжительности полимеризации ДДЛ в их присутствии. Однако в случае КЛ закись меди более активна, чем пятиокись ванадия. Отмеченная разница обусловлена в основном большой величиной

Таблица 1

Основные параметры полимеризации КЛ и ДДЛ в присутствии окислов металлов в количестве 5% при 573 К

Мономер	Инициирующая добавка	τ_i , ч	w_{\max} , %/ч	τ_p , ч
КЛ	Cu ₂ O	0,4	24	6,5
	V ₂ O ₅	0,7	20	8,0
ДДЛ	CuO	5,6	23	14,0
	Cu ₂ O	6,3	12	24,0
	MoO ₃	3,2	12	16,0
	V ₂ O ₅	1,0	11	15,0
	Co ₂ O ₃	3,4	9	20,0
	MnO ₂	2,5	8	22,0

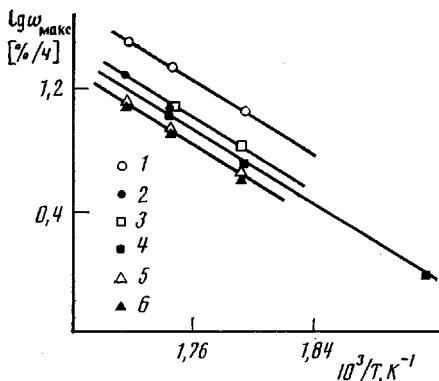


Рис. 2

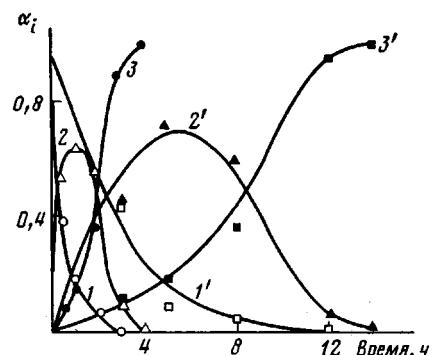


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости полимеризации ДДЛ от температуры в присутствии 5% добавки CuO (1), Cu₂O (2), MoO₃ (3), V₂O₅ (4), Co₂O₃ (5) и MnO₂ (6)

Рис. 3. Кинетика восстановления окиси меди в процессе полимеризации ДДЛ при 583 (1–3) и 558 К (1'–3'): 1, 1' – расход окиси меди; 2, 2' – накопление закиси меди; 3, 3' – накопление меди

ти при полимеризации ДДЛ с Cu₂O, а если принимать во внимание только величину w_{\max} , то соотношение активностей Cu₂O и V₂O₅ одинаково для обоих рассматриваемых лактамов. Учитывая высокие скорости полимеризации, можно рекомендовать исследуемые окислы металлов для получения наполненных полимерных систем со специфическими свойствами.

На рис. 2 представлена зависимость w_{\max} реакции превращения ДДЛ от обратной температуры. Эффективная энергия активации полимеризации ДДЛ независимо от типа используемого окисла металла составляет 113 ± 2 кДж/моль.

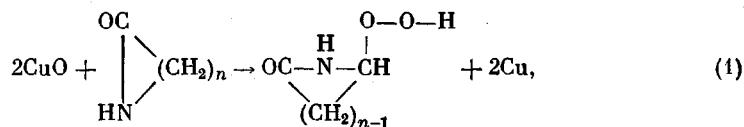
Особенностью рассматриваемого процесса является восстановление указанных в табл. 1 окислов, сопровождающееся окислением лактама, о чем свидетельствуют результаты масс-спектрометрического и рентгенографического анализа продуктов реакции. Этим окислы ванадия, марганца, кобальта, меди и молибдена отличаются от окислов титана, хрома, цинка и циркония, которые в ходе синтеза не изменяют свое валентное состояние [3]. Методом масс-спектрометрии были исследованы газовая и конденсированная фазы. Установлено, что продуктами окисления лактама, в частности ДДЛ, являются окись и двуокись углерода, а также циклический имид (масса 211 а.е.) и вода. Наличие в окисленном окислами металлов лактаме перечисленных выше соединений находится в соответствии с данными, полученными при изучении процесса окисления лактамов кислородом [6]. Рентгенографический анализ продуктов реакции позволил установить валентное состояние металла в восстановленной форме окисла (табл. 2).

Принимая во внимание полученные данные, можно предположить, что индукционный период, наблюдаемый при полимеризации ДДЛ и не характерный для этого лактама как в случае автополимеризации, так и при гомогенном инициировании [5, 7], является отражением протекания в системе окислительно-восстановительных процессов, которые, по-видимому, влияют на накопление активных центров роста полимерной цепи. Из этого следует, что величина τ_i должна зависеть от скорости реакции между окислом металла и лактамом, определяемой в свою очередь типом добавки и размером лактамного цикла. Это согласуется с экспериментальными данными (табл. 1), свидетельствующими, в частности, о более быстрым взаимодействии окислов металлов с КЛ по сравнению с ДДЛ.

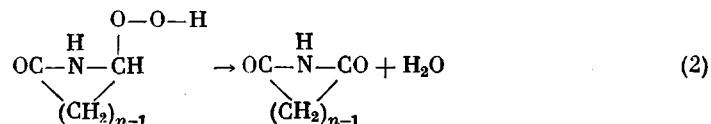
Взаимосвязь между величиной индукционного периода и продолжительностью окислительно-восстановительной реакции подтверждают результаты исследования кинетики восстановления окиси меди додекалактамом (рис. 3). Показано, что окись меди восстанавливается до элементар-

ной меди, причем промежуточным соединением является закись меди. Изучение зависимости степени восстановления CuO от времени было проведено для двух кинетических кривых, соответствующих температурам 583 и 558 К. И в том и в другом случае момент завершения окислительно-восстановительной реакции соответствует на кинетической кривой конверсии мономера 25–30% и выходу реакции на стационарный режим. Очевидно, аналогичная ситуация наблюдается и при использовании других исследованных окислов металлов.

Из изложенного выше можно заключить, что скорость полимеризации на стационарном участке будет зависеть от количества и инициирующей активности продуктов окислительно-восстановительной реакции. Соединениями, способными инициировать полимеризацию лактамов, являются в данном случае восстановленная форма окисла металла и вода. Если исходить из общепринятых представлений, газообразные продукты окисления (CO и CO₂) влияния на полимеризационный процесс не оказывают. Не исключено, однако, положительное действие циклического имида, обладающего электрофильными свойствами по отношению к лактаму. Количество образующейся воды было рассчитано на основании схемы окисления лактама окислом металла по аналогии с кислородом [6] с учетом результатов масс-спектрометрического определения CO и CO₂. На первой стадии взаимодействия окисла металла, например окиси меди, с лактамом образуется гидроперекись



которая неустойчива и разрушается, давая воду и циклический имид



Циклический имид претерпевает дальнейшие превращения, образуя лактам, имеющий на одну метиленовую группу меньше, чем исходный лактам, и окись углерода

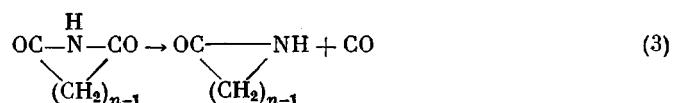


Таблица 2

Данные рентгенографического и масс-спектрометрического анализа продуктов взаимодействия окисла металла и ДДЛ, расчетные значения концентрации воды и составляющих суммарной скорости полимеризации ДДЛ
(Содержание окисла 5%, 573 К)

Исходная форма окисла металла	Восстановленная форма окисла металла	[CO] * 10 ² , моль/кг	[CO ₂] * 10 ² , моль/кг	[H ₂ O] * 10 ² , моль/кг	w ₁ , %/ч	w ₂ , %/ч
CuO	Cu	0,1	8,8	27,0	4,2	17,3
Cu ₂ O	Cu	0,2	3,4	15,0	2,3	8,2
MoO ₃	MoO ₂ , Mo ₂ O ₃	0,4	1,6	—	—	—
Mo ₂ O ₂₆						
V ₂ O ₅	V ₂ O ₃	1,9	9,3	23,0	3,6	5,9
Co ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	0,1	1,5	4,3	0,7	6,8
MnO ₂	Mn ₃ O ₄	0,7	7,5	15,0	2,3	4,2

* Значения концентраций [CO] и [CO₂] даны за вычетом количества газов, выделяющихся из лактама при термическом декарбоксилировании.

Образование CO_2 возможно в результате окисления окиси углерода окислом металла по реакции



Количество воды определяли, принимая во внимание реакции (1), (2) и (4). Полученные результаты представлены в табл. 2. На основании литературных данных [7] была рассчитана составляющая суммарной скорости полимеризации ДДЛ, обусловленная инициированием процесса водой (w_1). Из сопоставления данных табл. 2 следует, что вклад w_1 в суммарную скорость процесса составляет 8–30% в зависимости от типа окисла металла. Вторая составляющая скорости w_2 , найденная вычитанием из w_{\max} величины w_1 и скорости автополимеризации ДДЛ при этой температуре, может быть объяснена активным действием восстановленной формы окисла металла и циклического имида, соотношение вклада которых в каждом конкретном случае различно. Влияние продуктов окисления лактама на скорость полимеризации подтверждается результатами, полученными при осуществлении процесса в присутствии кислорода. Установленная скорость полимеризации ДДЛ превышает (в 2–2,5 раза) величину, которая должна наблюдаться за счет выделившейся при окислении лактама воды.

Таким образом, в отличие от окислов Ti, Cr, Zn и Zr полимеризация лактамов с участием окислов Cu, Mo, V, Co и Mn представляет собой более сложный процесс и характеризуется наличием нескольких типов инициирующих частиц, возникающих вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов.

Обнаруженное восстановление окислов металлов свидетельствует о том, что адсорбция молекул лактама сопровождается переносом электрона от амидной группы на поверхность твердой добавки. Электроны при этом захватываются дефектами поверхности, одними из которых могут быть кислородные ваканции [8], что приводит к нарушению электронного равновесия, искажению энергетических зон в твердом теле, обусловливающих переход оксида металла в состояние с более низкой степенью окисления. Возможно, одной из причин восстановления рассматриваемых окислов металлов, представляющих собой полупроводники, является небольшая ширина запрещенной зоны. Так, для окиси меди и двуокиси марганца она составляет $2,4 \cdot 10^{-19}$ и $2,0 \cdot 10^{-19}$ Дж соответственно [9]. В то же время TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 относятся к широкозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны $(4-5) \cdot 10^{-19}$ Дж [8, 9], и сорбция электронов дефектами поверхности, приводящая к появлению активных центров роста полимерной цепи, в этом случае не влечет за собой коренных изменений электронного состояния окисла.

Определенный интерес представляют данные, полученные при исследовании других соединений переходных металлов, а именно сульфидов и гидридов, а также фталоцианинов. Установлено, что некоторые из них проявляют достаточно высокую инициирующую активность при полимеризации лактамов. Важно то, что рассмотренные добавки, как и окислы металлов, либо не изменяют свое состояние, либо восстанавливаются (например, сульфиды молибдена и меди) в среде лактама.

Следовательно, склонность к восстановлению — общая черта многих соединений, способных инициировать полимеризацию лактамов. Глубина и скорость протекания окислительно-восстановительных реакций, зависящие от характера компонентов реакционной смеси, как было показано, определяют тип и количество активных центров и оказывают сильное влияние на кинетику полимеризации. Таким образом, представленные в работе данные расширяют существующие представления о гетерогенном инициировании процесса полимеризации лактамов, необходимые для практической реализации метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серенков В. И., Деев Ю. С., Рябов Е. А., Федоренова Е. В., Тихомиров В. С., Доброволова М. К., Березовский А. В. Пат. 4124468 США. 1975.

2. Горбунова Е. В., Деев Ю. С., Кулличихин С. Г., Рябов Е. А. // Пласт. массы. 1981. № 10. С. 12.
3. Горбунова Е. В., Деев Ю. С., Рябов Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 811.
4. Коршак В. В., Котельников В. А., Курашев В. В., Фрунзе Т. М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1674.
5. Горбунова Е. В., Деев Ю. С., Рябов Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2457.
6. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М., 1977. С. 34.
7. Доброхотова М. К. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИПМ, 1977. 161 с.
8. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., 1981. С. 72.
9. Физико-химические свойства окислов/Справочник под ред. Самсонова Г. В. М., 1969. С. 288.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
15.VIII 1986

**KINETIC FEATURES OF POLYMERIZATION
OF CAPRO- AND DODECALACTAM IN THE PRESENCE OF COPPER,
VANADIUM, MANGANESE, MOLYBDENUM AND COBALT OXIDES**

**Gorbunova Ye. V., Kazaryan L. G., Tsvetkov V. D.,
Azriel' A. Ye., Ryabov Ye. A., Deev Yu. S,**

S u m m a r y

Polymerization of capro- and dodecalactam in the presence of copper, vanadium, manganese, molybdenum and cobalt oxides has been studied. These oxides unlike TiO_2 , Cr_2O_3 , ZnO and ZrO_2 are reduced in the course of polymerization up to the state with the lowest degree of oxidation. The correlation between the value of induction time of polymerization and duration of redox reaction between lactam and metal oxide is shown. The possible reason of the change of valent state of initiating additives is assumed. The regularities found for oxides are valid also when using other types of transitional metals compounds.