

УДК 541(64+128):542.954

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМА НА ДЕСТРУКЦИЮ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИКАПРОАМИДА

© 1993 г. В. А. Котельников, Л. Б. Данилевская, **В. В. Курашев,**
И. О. Конова, В. В. Гавриленко, Л. А. Чекулаева

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

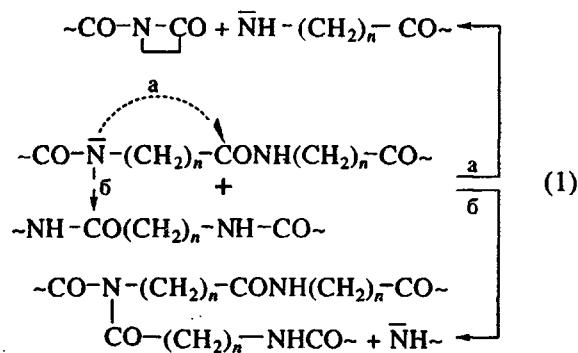
Поступила в редакцию 03.12.92 г.

Изучена кинетика катализитической реакции переамидирования поликапроамида в N-метилпирролидоне при 170°C. Установлено, что изменение скорости образования NH₂-групп в полимере обусловлено двумя конкурирующими процессами: реакцией переамидирования (1) и конденсацией образующихся NH₂-групп с имидными узлами ветвлений (2). Определены константы рассматриваемых реакций ($k_1 = 1.34 \times 10^{-2}$ л/моль с, $k_2 = 2.6$ л/моль с). Высокие значения k_2 позволяют объяснить отсутствие концевых NH₂-групп в анионном поликапроамиде. Исследование кинетики переацилирования полиамидной цепи показало, что скорость и глубина деструкции полиамида в этом случае существенно выше, чем при переамидировании, и в значительной степени зависит от природы катализатора. При этом реакционная способность активных центров в процессе деструкции изменяется в той же последовательности, что и их реакционная способность в процессе полимеризации (вследствие единого механизма рассматриваемых процессов): наиболее активными инициирующими центрами являются анионы лактама, наименее активными – ионные пары.

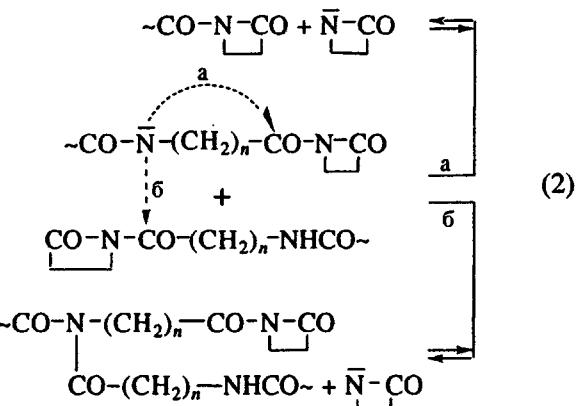
Обладая уникальной возможностью получения крупногабаритных конструкционных изделий, метод анионной активированной полимеризации лактамов (АПЛ) в массе не нашел промышленного применения в производстве волокон и пленок, а также для изготовления изделий методами литья под давлением и экструзии. Это связано с тем, что в отличие от гидролитической полимеризации лактамов в процессе низкотемпературной АПЛ катализитическая система остается в полимере в активной форме и при высоких температурах переработки приводит к деструкции полиамида.

Среди деструктивных реакций, которые могут иметь место как в процессе АПЛ, так и при переработке полиамида, основными являются:

внутримолекулярное и межмолекулярное переамидирование



внутримолекулярное и межмолекулярное переацилирование



Обменные реакции типа аминолиза и ацидолиза протекают со скоростями, на несколько порядков меньшими, чем реакции (1) и (2) [1], поэтому в общей схеме обменных процессов ими можно пренебречь.

Очевидно, что в условиях кинетического контроля природа используемого катализатора должна оказывать определенное влияние на скорость и глубину протекания рассматриваемых деструктивных процессов.

Настоящая работа посвящена изучению обменных реакций переамидирования и переацилирования в присутствии различных катализаторов.

Изучение кинетики указанных обменных реакций проводили в растворе в N-метилпирролидоне при 170°C. Исходный поликапроамид, полученный методом АПЛ в присутствии натрийкапролактама и обработанный кипящей водой в течение 24 ч для удаления катализатора, имел следующие характеристики: $[\eta] = 1.61$ дL/g в *m*-крезоле, $[COOH] = 3.94 \times 10^{-5}$ г-экв/g, $[NH_2] = 0$, $M_n = 25400$. Раствор такого полимера в N-метилпирролидоне (3 мас. %) нагревали либо в присутствии вновь добавленного катализатора (для моделирования реакции переамидирования), либо в присутствии катализатора и ациллактама (в случае моделирования реакции переацилирования). Полимер, выделенный после прогревания из раствора, вновь кипятили в воде для превращения образовавшихся имидных групп полимера в карбоксильные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ϵ -Капролактам (ГОСТ 7850-74) дважды перекристаллизовывали из абсолютного бензола, сушили и хранили в вакуум-шкафу при 40°C/3 мм; $T_{mp} = 68.5 - 69^\circ\text{C}$. Натрийкапролактам синтезировали по методике [8], основанной на взаимодействии предварительно полученного метилата натрия с ϵ -капролактамом. Дилактамат Сполана, коммерческий продукт фирмы "Chemapol" (ЧССР), использовали в виде 81%-ного раствора в толуоле. Капролактамат-3-изопропоксиалюминат магния получали путем взаимодействия капролактама с $Mg[Al(OC_3H_7)_3H]_2$, взятыми в эквимолярном соотношении, в органическом растворителе (гептан, циклогексан) при 80 - 90°C в течение 6 ч. Газометрический анализ показал 100%-ное замещение гидрида на лактам. Исходное соединение $Mg[Al(OC_3H_7)_3H]_2$ получали по методу [9]. N-Ацетилкапролактам синтезировали по методике [10]; $T_{m,p} = 104 - 105^\circ\text{C}/1$ мм, $n_D^{20} = 1.4893$, $d_4^{20} = 1.095$.

Таблица 1. Изменение характеристической вязкости и концентрации концевых функциональных групп поликапроамида в процессе термообработки при 170°C в N-метилпирролидоне*

Время, мин	$[\eta]$, дL/g	$[COOH] \times 10^5$, г-экв/g	$[NH_2]$, г-экв/g
0	1.61	3.94	Нет
7	1.66	3.53	»
30	1.68	3.98	»
60	1.60	4.05	»
120	1.59	3.90	»

* Концентрация поликапроамида в растворе 3 мас. %.

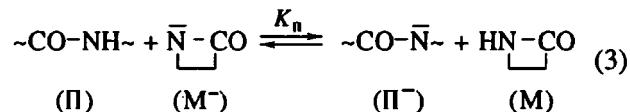
N-Метилпирролидон кипятили 4 ч над гидридом кальция и перегоняли над свежей порцией CaH_2 при 68 - 70°C/2 мм, хранили над прокаленными молекулярными ситами 3 Å.

Функциональный анализ полимеров ($-NH_2$, $-COOH$) выполняли по методикам, описанным в работе [1], на образцах, подвергнутых предварительному гидролизу в течение 24 ч в присутствии следов HCl. Характеристическую вязкость полимеров определяли в *m*-крезоле при 25°C. Кондуктометрические измерения растворов катализаторов проводили на кондуктометре ОК - 102/1 (Венгрия) по стандартной методике. Постоянная измерительной ячейки колоколообразного электрода, калиброванного по KCl, составляла 0.777 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, в отсутствие катализатора обменные реакции не протекают: после прогревания полимера в течение 2 ч не наблюдается снижения характеристической вязкости его растворов, не изменяется также природа и концентрация концевых групп поликапроамида.

При добавлении в исследуемую реакционную систему катализатора – натрийкапролактама происходит его диссоциация с образованием анионов лактама, которые участвуют в реакции протонного обмена с полиамидной цепью



Соотношение полимерных (P^-) и мономерных (M^-) анионов определяется уравнением

$$\frac{[P^-]}{[M^-]} = K_n \frac{[P]}{[M]},$$

где $[P]$ – концентрация амидных групп полимера. Константа равновесия реакции протонного обмена K_n , очевидно, близка к единице (по данным работы [2] при полимеризации ω -додекалактама $K_n = 0.71$). Концентрацию мономера, образующегося по реакции (3), можно оценить из K_d натрийкапролактама в условиях эксперимента: K_d при 170°C равна 9.34×10^{-4} моль/л. Следовательно, концентрация мономера может составлять 0.0048 моль/л. Тогда $[P] : [M] > 50$. Приведенные расчеты позволяют заключить, что в реакционной системе присутствуют преимущественно полимерные анионы, которые и будут участвовать в реакции переамидирования.

На рис. 1 представлены результаты функционального анализа концевых NH_2 -групп и изменение характеристической вязкости растворов полиамида, прогретого в присутствии натрийкапролактама (0.03 моль/л). Как видно, в процессе прогревания уменьшается $[\eta]$ полиамида, что ука-

зыает на протекание реакции (1). Уменьшение $[\eta]$ полииамида происходит вследствие деструкции макромолекул по реакции (1), а также в результате гидролиза имидных узлов ветвления в образовавшихся по реакции (16) полииамидных цепях



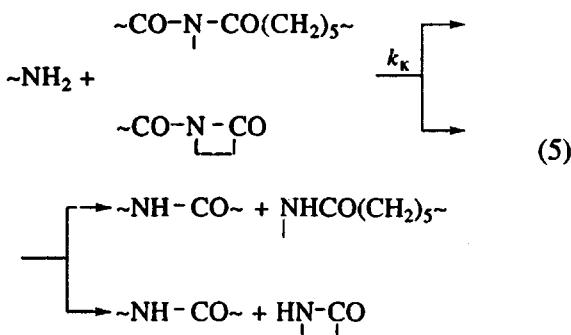
О протекании реакции (1) свидетельствует также возникновение концевых NH_2 -групп в полииамидных цепях. Появление концевых NH_2 -групп в полимере обусловлено протонированием образующихся по реакции (1) аминных анионов вследствие значительной разницы в основности амино- и амидной группы



Поскольку скорость реакции протонного обмена на несколько порядков превышает скорость переамидирования [3], реакцию (1) можно рассматривать как неравновесную; при этом скорость накопления концевых NH_2 -групп в системе будет описываться уравнением

$$v_{\text{am}} = -\frac{d[\text{NH}_2]}{dt} = k_{\text{am}} [\Pi^-] [\Pi]$$

Ввиду того, что $[\Pi^-]$ и $[\Pi]$ в ходе реакции (1) и (4) практически не изменяется, скорость образования NH_2 -групп в полимере должна быть постоянной. Наблюдаемое на рис. 1 уменьшение скорости образования NH_2 -групп, по нашему мнению, связано с одновременным протеканием двух конкурирующих реакций — реакции (1) и конденсации NH_2 -групп с имидными группами полимера



Так как концентрация имидных групп, образующихся по реакции (1), равна концентрации аминогрупп, скорость реакции конденсации может быть выражена как

$$v_k = \frac{d[\text{NH}_2]}{dt} = k_k [\text{NH}_2]^2$$

Тогда суммарная скорость образования NH_2 -групп v_{sum} равна

$$v_{\text{sum}} = v_{\text{am}} - v_k = k_{\text{am}} [\Pi^-] [\Pi] - k_k [\text{NH}_2]^2$$

Концентрация Π^- была рассчитана на основании измерения проводимости раствора

натрийкапролактама в *N*-метилпирролидоне, содержащем 3 мас. % поликапроламида, при 170°C ($K_d = 9.34 \times 10^{-4}$ моль/л). Наклон касательной к кривой, выражающей зависимость $[\text{NH}_2]$ от продолжительности реакции (рис. 1, кривая 2) в нулевой момент времени, позволяет определить величину k_{am} , которая составляет при 170°C 1.34×10^{-2} л/моль с. По разности скоростей $v_{\text{am}} - v_{\text{sum}}$ найдена величина v_k и определена k_k , равная 2.6 л/моль с.

Высокие значения константы скорости аминолиза имидных групп, более чем на 2 порядка превосходящие константу скорости реакции переамидирования, позволяют объяснить отсутствие NH_2 -групп в полимерах, образующихся в процессе АПЛ.

Следует отметить одинаковый характер реакций, лежащих в основе переамидирования и инициирования в неактивированной полимеризации лактама. В обоих случаях имеет место нуклеофильная атака амидного аниона (полимерного или мономерного) на амидную группу полимерной цепи или мономера. Аналогичным образом сходны между собой реакции переацилирования и роста цепи в процессе АПЛ: в этих случаях происходит атака полимерного или мономерного амидного аниона на имидную группу полимерной цепи. Основываясь на данных по константам скорости анионной активированной k_1 и неактивированной k_2 полимеризации лактамов (по данным работы [4] $k_1 > k_2$ в 10^4 раз), можно ожидать, что по сравнению с переамидированием значительно более существенный вклад в деструкцию полииамидных цепей должна вносить реакция переацилирования.

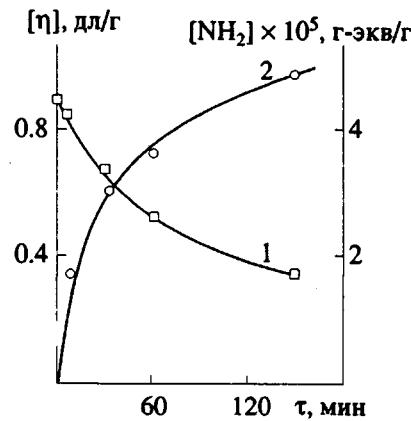


Рис. 1. Кинетика изменения характеристической вязкости (1) и концентрации NH_2 -групп (2) поликапроламида в процессе переамидирования в *N*-метилпирролидоне при 170°C в присутствии натрийкапролактама. Концентрация катализатора 0.03 моль/л, концентрация полимера 3 мас. %.

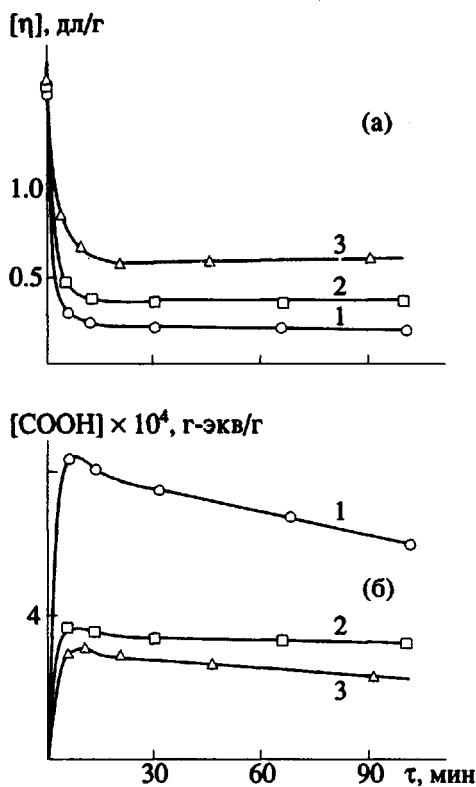
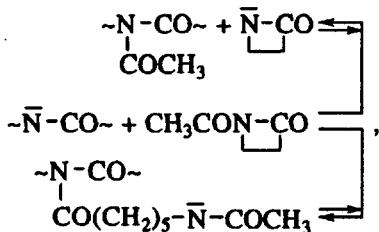


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости (а) и концентрации COOH-групп поликапроамида (б) в процессе переацилирования в N-метилпирролидоне при 170°C в присутствии катализаторов (С): 1 – натрийкапролактам, 2 – $\text{Na}[\text{Al}(\text{N}-\text{CO})_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$, 3 – $\text{Mg}[\text{Al}(\text{N}-\text{CO})(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]_2$. Ацилирующий агент N-ацетил- ϵ -капролактам (А). $[C] = [A] = 0.03$ моль/л, концентрация поликапроамида 3 мас. %.

Сравнительное изучение реакции переацилирования проводили в присутствии в качестве ацилирующего агента N-ацетилкапролактама и трех различных катализаторов: капролактамата натрия (C_1), дикарбонатом бис-(2-метоксизотокси)алюмината натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{N}-\text{CO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ (C_2 , дикарбонат Сполана) и капролактамат-(3-изопропокси)алюмината магния $\text{Mg}[\text{Al}(\text{N}-\text{CO})_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]_2$ (C_3). Данные по изменению $[\eta]$ и концентрации COOH-групп полимера в процессе его прогревания в растворе приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2а, в течение первых 5 - 10 мин проведения реакции наблюдается резкое падение вязкости исходного полимера, которая при дальнейшем нагревании практически не изменяется. Это указывает на то, что в рассматриваемых

условиях чрезвычайно быстро протекает реакция переацилирования цепи



способствующая образованию легкогидролизуемых имидных узлов ветвления. Количество "осколков", образующихся при гидролизе полимера после его прогревания в N-метилпирролидоне, косвенно свидетельствует о степени ветвления макромолекул и тем самым о степени протекания реакции переацилирования. Как следует из рис. 2, степень переацилирования полимеров различна и зависит от используемого катализатора. Иными словами, в условиях кинетического контроля реакции глубина протекания деструктивных процессов определяется природой используемого катализатора.

Наблюдаемая тенденция изменения ацилирующей способности имидных групп в присутствии различных катализаторов подтверждается также результатами функционального анализа гидролизованных образцов полимеров (рис. 2б). Увеличение содержания групп COOH в прогретом полимере, как и степени снижения его характеристической вязкости в ряду исследованных катализаторов, происходит в одной и той же последовательности: $C_1 > C_2 > C_3$.

Некоторое снижение концентрации групп COOH в полимерах после 10 мин реакции связано, вероятно, с параллельно протекающим процессом переамидирования, приводящим к образованию концевых аминогрупп, которые могут вступать в реакцию (5) с имидными узлами ветвления. В пользу такого объяснения свидетельствует отсутствие концевых аминогрупп во всех ацилированных образцах полииамида.

Из полученных результатов следует, что скорость реакции переацилирования существенно выше скорости переамидирования полииамидной цепи (ср. рис. 1 и 2). Меняя природу катализатора, можно регулировать скорость и глубину протекания деструктивных процессов, причем по активности в реакции переацилирования исследованные катализаторы располагаются в ряд $C_1 > C_2 > C_3$.

Для объяснения различной активности катализаторов в реакции переацилирования была измерена удельная электропроводность их растворов в N-метилпирролидоне в условиях проведения переацилирования (при 170°C). Как видно из рис. 3, исследованные катализаторы различаются между собой по степени диссоциации: наибольшая концентрация анионов наблюдается при диссоциа-

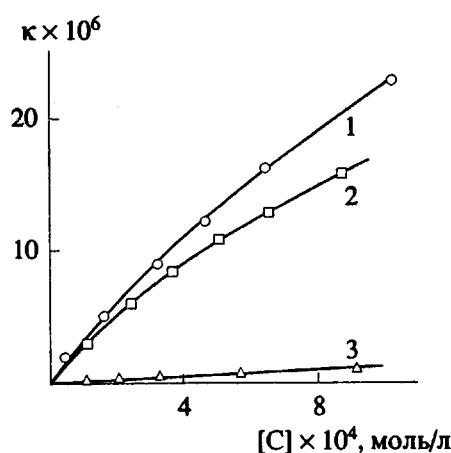


Рис. 3. Зависимость изменения удельной электропроводности реакционных растворов в *N*-метилпирролидоне при 170°C от концентрации катализатора: 1 – натрийкапролактам, 2 – $Na[Al(N-CO)_2(OC_2H_4OCH_3)_2]$, 3 – $Mg[Al(N-CO)(OC_3H_7)_3]_2$.

ции натрийкапролактама, несколько меньше концентрация анионов в случае дилактамата Сполана. Магнийалюминиевый катализатор (C_3) практически не диссоциирует, т.е., по всей вероятности, участвует в реакции в виде ионных пар, как это имеет место при анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии дилактамата магния [5].

По изменению удельной электропроводности растворов катализаторов, позволяющей судить о степени их диссоциации, катализаторы можно расположить в следующий ряд, который соответствует ряду их активности в реакции переацилирования: $\kappa_1 > \kappa_2 > \kappa_3$.

Отметим, что не только концентрация образующихся при диссоциации анионов, но и степень локализации отрицательного заряда может определять реакционную способность активных центров переацилирования. В случае анионов

$$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

отрицательный заряд с равной степенью вероятности распределен между двумя гетероатомами [6]. В случае аниона $[Al(N-CO)_2(OC_2H_4OCH_3)_2]^-$ электронная плотность заряда распределена между четырьмя лигандами, что, очевидно, должно приводить к снижению реакционной способности комплексного аниона.

Вследствие общности реакций, лежащих в основе реакций переацилирования и АПЛ, можно было ожидать, что каталитическая активность исследованных катализаторов в процессе переацилирования будет совпадать с их активностью в процессе АПЛ. Действительно, как вид-

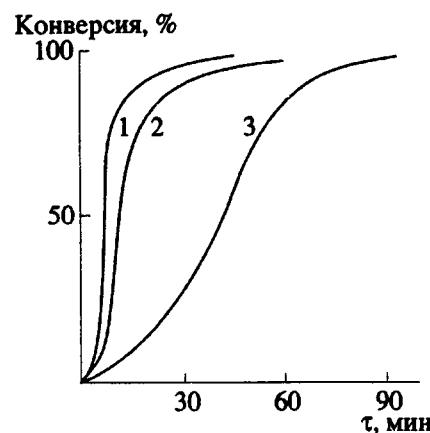


Рис. 4. Кинетические кривые анионной полимеризации ϵ -капролактама в адабатических условиях в присутствии катализаторов: 1 – натрийкапролактам, 2 – $Na[Al(N-CO)_2(OC_2H_4OCH_3)_2]$, 3 – $Mg[Al(N-CO)(OC_3H_7)_3]_2$. 1 – $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $[C] = [A] = 0.019$ моль/л; 3 – $T_0 = 180^\circ\text{C}$, $[C] = [A] = 0.05$ моль/л.

но из рис. 4, наибольшая скорость полимеризации ϵ -капролактама наблюдается в случае использования натрийкапролактама, а наименьшая – в случае C_3 , т.е. $C_1 > C_2 > C_3$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование активных катализаторов АПЛ, как правило, приводит к образованию полимера с недостаточной термической устойчивостью. Для получения поликапроамида с большей термической устойчивостью целесообразно использовать катализаторы неионного характера или соединения, способные при высоких температурах переработки (выше температуры синтеза) разлагаться с образованием нейтральных продуктов, как это имеет место при использовании лактаматов четвертичных аммонийных солей [7] при синтезе полипирролидона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мизеровский Л.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново: Химико-технологический ин-т, 1982.
- Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Фрунзе Т.М., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 134.
- Sebenda J. // J. Macromol. Sci. A. 1972. V. 6. No. 6. P. 1145.
- Barzakay S., Levy M., Vofsi. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965. V. 3. P. 601.
- Котельников В.А., Курашев В.В., Толстоброва И.О., Данилевская Л.Б., Захаркин Л.И., Чекулаева Л.А., Гавриленко В.В., Гарбузова И.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1177.

6. Гарбузова И.А., Чекулаева Л.А., Данилевская Л.Б., Котельников В.А., Локшин Б.В., Захаркин Л.И., Курашев В.В., Гавриленко В.В. // Изв. АН ССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 335.
7. Sekiguchi H., Rapacoula P. // Nuova Chem. 1973. V. 49. No. 1. P. 32.
8. Čefelin P., Šebenda J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1961. V. 26. P. 3028.
9. Goel A.B., Ashby E.C., Mehrotra R.C. // Helv. Chim. Acta. 1982. V. 65. P. 161.
10. Benson A., Cairns T. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. No. 5. P. 2115.

The Influence of the Nature of Catalyst Used in the Anionic Polymerization of Lactams on the Degradation of Polycaproamides

V. A. Kotel'nikov, L. B. Danilevskaya, V. V. Kurashev[†], I. O. Konova,
V. V. Gavrilenko, and L. A. Chekulaeva

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28,
Moscow, 117813 Russia

Abstract – We studied kinetics of catalytic reamidation of polycaproamide in *N*-methylpyrrolidone at 170°C. A change in formation rate of NH₂-groups was found to depend on two competing processes: the reaction of reamidation (1) and condensation of formed NH₂-groups with the imide branching nodes (2). The rate constants of these reactions were measured to be $k_1 = 1.34 \times 10^{-2}$ l/(mol s) and $k_2 = 2.6$ l/(mol s). High values of k_2 provide an explanation of NH₂-groups being absent in anionic-polymerization-produced polycaproamide. Investigations of the kinetics of reacidylation of polyamide chain revealed that the rate of chain destruction and the final level of the latter are much higher than those in the reamidation reaction and depend substantially on the nature of a catalyst used. Owing to the similar reaction mechanism, the activity of the reaction centers follows the same sequence with the activity of these centers in polymerization: most active are lactam anions, while ion pairs are the least active centers.