

УДК 541(64+128):542.954

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИАМИДОВ

© 1993 г. В. А. Котельников, Л. Б. Данилевская, **В. В. Курашев**, М. Н. Ильина, В. С. Папков,
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.

На примере лактамов металлов групп I - III изучено влияние природы катализатора анионной полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) на кинетику процесса и термостабильность образующихся полимеров. Установлено, что инициирующая способность исследуемых каталитических систем изменяется в последовательности $MgBrKL > 1/2(MgKL_2 + MgBr_2) > NaKL > Na[AlKL_2(OCH_2CH_3)_2] > MgKL_2 > MgKL(OCH_3)_2 > AlKL_3$. На основании результатов ТГА и изучения показателя текучести расплава полиамидов показано, что их термическая стабильность зависит от природы используемого катализатора, остающегося в полимере в активной форме, и изменяется в ряду $NaKL < 1/2(MgKL_2 + MgBr_2) < MgBrKL < MgKL_2 < MgKL(OCH_3)_2$. Показана возможность применения катализаторов неионного характера (например, $MgKL_2$) для синтеза термостабильного полимера.

Развитие технологии анионной полимеризации лактамов (АПЛ) происходит по двум основным направлениям – реакционное инжекционное формование (RIM) [1 - 4] и полимеризация в двухшнековом экструдере [5, 6] с получением гранулята. Если RIM-метод уже широко используется в промышленности для производства, например, автомобильных деталей [7], то способ получения анионного гранулята, предназначенного для изготовления изделий литьем под давлением или для формования пленок и волокон путем экструзии, находится лишь в стадии разработки.

При высокотемпературной (250 - 280°C) переработке анионного полиамида протекают деструктивные процессы под действием каталитической системы, остающейся в полимере. Изучению вопросов термической деструкции на начальных стадиях процесса посвящен ряд работ [8, 9], в которых объектом исследований был анионный поликапроамид, полученный в присутствии лактамов щелочных металлов (Li, Na, K, Cs). Нами были изучены деструктивные обменные реакции переамидирования и переацилирования полиамида в присутствии катализаторов различной химической природы [10]. Было установлено, что скорость и глубина протекания обменных реакций в значительной степени зависят от типа используемого катализатора. На основании полученных данных можно ожидать, что термостойкость анионного полиамида будет также определяться природой используемого при его синтезе катализатора процесса.

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы катализатора АПЛ на некоторые

теплофизические характеристики образующегося анионного поликапроамида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ϵ -Капролактам (КЛ) (ГОСТ 7850-74) дважды перекристаллизовывали из абсолютного бензола, сушили и хранили в вакуум-шкафу при 40°C/3 мм; $T_{\text{пп}} = 68.5 - 69^{\circ}\text{C}$. Натрийкапролактам синтезировали по методике [11], основанной на взаимодействии предварительно полученного метилата натрия с ϵ -капролактамом. Дикарболактам магния и кальция получали по разработанной нами методике [12], основанной на взаимодействии мономера с диалкилмагнием (кальцием). Магнийбромокапролактам получали по методике [13], основанной на замещении этильного радикала в предварительно полученном реагенте Гриньера на ϵ -капролактам в эфирном растворителе. Дикарболактам-бис-(2-метоксиэтокси)-алюминат натрия (дилактамат Сполана, ЧССР) использовали в виде 81%-ного раствора в толуоле. N-Ацетил- ϵ -капролактам синтезировали по методике [14]; $T_{\text{пп}} = 84^{\circ}\text{C}/104 - 105^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм}; n_D^{20} = 1.4893; d_4^{20} = 1.099$.

Изопропоксилактамат магния получали взаимодействием исходного $Mg(OCH_2CH_3)_2$ с ϵ -капролактамом в толуоле при 80 - 100°C с последующей отгонкой азеотропной спиртово-толуольной смеси и сушкой в вакууме при 100°C/1 мм в течение 2 - 3 ч до постоянной массы. Исходный $Mg(OCH_2CH_3)_2$ получали взаимодействием активированного магния с абсолютным изопропиловым

Таблица 1. Константы диссоциации лактаматов металлов групп I - III при 150°C в ε-капролактаме

Катализатор	K_d , г-экв/л
NaKЛ	6.67×10^{-5}
KKЛ	8.5×10^{-5}
MgKЛ ₂	1.0×10^{-7}
CaKЛ ₂	7.9×10^{-7}
MgKЛ(OCH(CH ₃) ₂)	$< 10^{-7}$
AlKЛ ₃	$< 10^{-7}$
MgBrKЛ	5.51×10^{-3}
1/2(MgKЛ ₂ + MgBr ₂)	7.34×10^{-3}
(MgBr ₂)	2.2×10^{-2}

спиртом при температуре кипения в течение 4 - 6 ч с последующей отгонкой изопропанола [15]. Капролактам алюминия получали по методике [16].

Изотермическую полимеризацию ε-капролактама проводили на дифференциальном изотермическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации по методике [17]. Полимеризацию мономера в адиабатическом режиме осуществляли на разработанной нами установке [18].

\bar{M}_n рассчитывали по экспериментально найденным значениям характеристической вязкости растворов полимеров в *m*-крезоле при 25°C на основании уравнения [19]

$$[\eta] = 7.44 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0.745}.$$

Термогравиметрические исследования полимеров проводили на модернизированной термогравиметрической установке УВДТ-0,1-3-500 по методу динамического анализа со скоростью нагревания 2.5 град/мин при $p = 10^{-2}$ мм [20]. Физи-

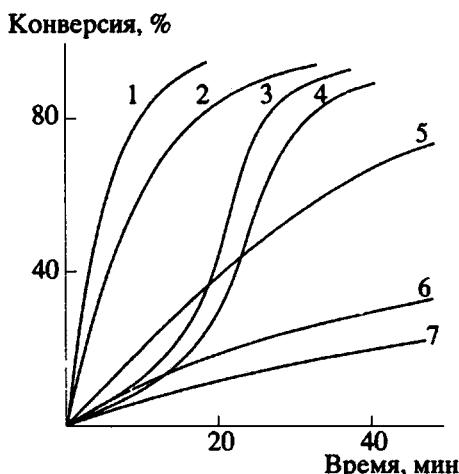


Рис. 1. Кинетика анионной полимеризации ε-капролактама при 180°C в присутствии катализаторов: 1 - MgBrKЛ, 2 - 1/2(MgKЛ₂ + MgBr₂), 3 - NaKЛ, 4 - NaAlKЛ₂(OC₂H₄OCH₃)₂, 5 - MgKЛ₂, 6 - MgKЛ(OC₃H₇), 7 - AlKЛ₃. [Катализатор] = [N-ацетил-ε-капролактам] = 0.019 моль/л.

ко-механические испытания полиамидов выполняли по стандартным методикам на образцах, вырезанных из блочного поликапроамида и изготовленных из стружки методом литьевого прессования при 275°C. Для поликапроамида синтезированного в присутствии NaKЛ, не удалось получить качественных образцов в указанных режимах переработки.

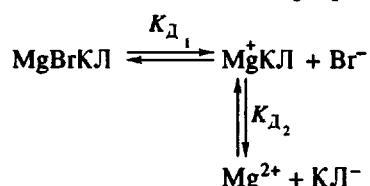
Кондуктометрические измерения растворов катализаторов проводили на кондуктометре ОК-102/1 (Венгрия) по стандартной методике. Постоянная измерительной ячейки колоколообразного электрода, калиброванного по KCl, составляла 0.777 см⁻¹. Константы диссоциации лактаматов металлов рассчитывали по методам Оствальда и Кольрауша.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

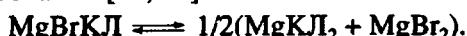
В качестве катализаторов АПЛ использовали лактаматы металлов групп I - III, которые в качестве активных центров роста образуют как свободные анионы и ионные пары (NaKЛ, Na[AlKЛ₂(OR)₂], MgBrKЛ) [21 - 24], так и исключительно контактные ионные пары (MgKЛ₂, MgKЛ(OR), CaKЛ₂, AlKЛ₃) [23].

Скорость полимеризации лактамов в присутствии рассматриваемых катализитических систем, как известно, определяется природой и концентрацией инициирующих центров роста цепи. Инициирующая способность свободных анионов лактама и контактных ионных пар существенно различается ($k_p^- \gg k_p^+$) [21]. Из-за различий в степени диссоциации солей (табл. 1) наблюдаются и различия в скорости полимеризации мономера, как видно из рис. 1. Лактаматы щелочных металлов (кривые 3, 4) являются эффективными катализаторами процесса, что обусловлено их способностью к диссоциации (табл. 1) с образованием свободных анионов лактама. Катализическая активность лактаматов металлов групп II, III (кривые 5 - 7) заметно уступает соединениям ионного строения. Это связано с тем обстоятельством, что рост цепи в данном случае происходит исключительно на контактных ионных парах [23].

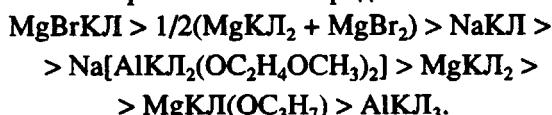
Наибольшая скорость полимеризации наблюдается при использовании MgBrKЛ и смеси MgKЛ₂ + MgBr₂ (кривые 1, 2), что, на первый взгляд, согласуется с наиболее высокими значениями K_d этих катализаторов. Однако активные центры роста (свободные анионы лактама) образуются в этом случае лишь на второй ступени диссоциации магнийгалоидлактама [24]



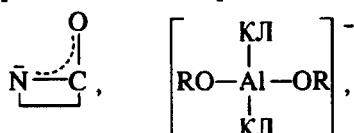
с константой диссоциации K_{d_2} , намного меньшей, чем K_{d_1} . Более вероятной причиной высокой скорости полимеризации в присутствии MgBrKL (а также смеси MgKL₂ + MgBr₂) является увеличение электрофильности карбонильного атома углерода концевой имидной группы цепи вследствие координации имида с кислотой Льюиса, образующейся в результате реакции диспропорционирования [24, 25].



Таким образом, по изменению инициирующей способности в АПЛ рассмотренные катализаторы можно расположить в ряд



Более высокая каталитическая активность NaKL по сравнению с Na[AlKL₂(OR)₂], по-видимому, обусловлена различиями в степени делокализации отрицательного заряда анионов



что, по всей вероятности, должно приводить к ослаблению нуклеофильной атаки тетраэдрического комплексного аниона $[\text{AlKL}_2(\text{OR})_2]^-$ на концевую имидную группу растущей цепи.

Можно ожидать, что различия в природе активных центров роста полiamидной цепи, оказывающие существенное влияние на скорость обменных деструктивных реакций [10], будут влиять на термостабильность образующихся поликапроамидов.

Изменение термостойкости анионного поликапроамида, полученного в присутствии рассматриваемых в настоящей работе катализаторов, наглядно демонстрируют кривые ТГА, измеренные в вакууме (рис. 2). Как видно из рис. 2, выпускаемый промышленностью поликапроамид ("капрон В", катализатор процесса NaKL) разлагается при 300°C практически нацело (кривая 1), в то время как тот же самый полимер, отмытый от катализатора, в этих условиях теряет в весе не более 5% (кривая 7).

Наибольшей термостойкостью обладают полимеры, при синтезе которых были использованы MgKL₂ и Na[AlKL₂(OC₂H₄OCH₃)₂], степень разложения в обоих случаях при 280°C не превышает 10%. Следует отметить факт повышения стабильности полiamида, подвергнутого предварительной термообработке при температуре, близкой к температуре плавления (кривая 5). Вероятно, в процессе предварительной термообработки полимера "живущая" каталитическая система претерпевает превращения, снижающие ее каталитическую активность. Так, при выдержке

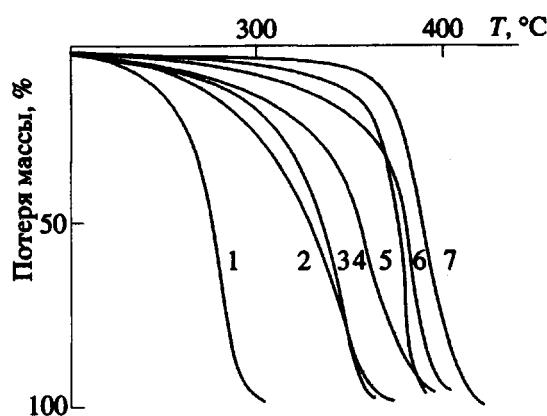


Рис. 2. Термогравиметрический анализ поликапроамидов, полученных в присутствии различных катализитических систем: 1 - NaKL, 2 - $1/2(\text{MgKL}_2 + \text{MgBr}_2)$, 3 - MgBrKL, 4 - MgKL₂, 5 - MgKL₂ после гидролиза ($P = 2 \times 10^{-2}$ мм, скорость нагревания 2.5 град/мин). Образец 5 предварительно подвергнут термообработке при 210°C в течение 3 ч.

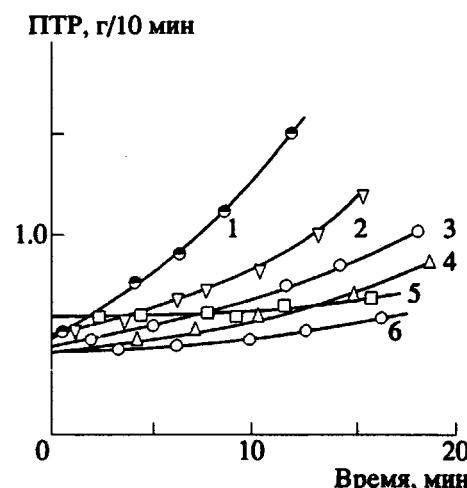


Рис. 3. Изменение стабильности ПТР поликапроамида при 275°C, синтезированного в присутствии различных катализаторов: 1 - Na[AlKL₂(OC₂H₄OCH₃)₂], 2 - NaKL, 3 - MgBrKL, 4 - MgKL₂, 5 - MgKL(OC₃H₇), 6 - MgKL₂ ($P = 0.325$ кг, диаметр капилляра 1.65 мм). Образец 6 предварительно подвергнут термообработке при 210°C в течение 3 ч.

дилактамата магния при 210°C в течение 3 ч под вакуумом происходит деструкция катализатора, сопровождаемая выделением ε-капролактама, вследствие чего содержание магния в соединении возрастает с 9.78 до 11.75%.

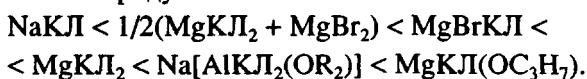
Полученные данные показывают, что термостойкость анионного поликапроамида определяется

Таблица 2. Сравнительные результаты испытаний поликапроамида до и после литьевого прессования

Катализатор	Конверсия, %	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	σ_p , МПА	$\varepsilon_{\text{отн.}}$, %
MgKЛ ₂	95.2/94.7	7.44/7.22	52.0/53.3	65.0/64.3
CaKЛ ₂	95.0/94.5	3.28/3.02	- /47.9	- /77.5
MgBrKЛ	95.4/96.0	5.85/4.70	87.3/74.4	35/30

Примечание. Условия синтеза: [катализатор] = [N-ацетилкапролактам] = 0.03 моль/л, полимеризация в адиабатическом режиме при $T_0 = 150^\circ\text{C}$. Условия прессования: температура 275°C , давление $9.81 \times 10^7 \text{ Н/м}^2$. В числителе приведены результаты испытаний поликапроамида до литья, в знаменателе — после литья.

природой используемого катализатора синтеза и меняется в ряду



Таким образом, установленные закономерности по катализитической активности лактаматов металлов группы I - III в АПЛ и в процессах термодеструкции образующегося полиамида имеют подобный характер, что подтверждает общность механизма роста цепи в процессе синтеза и катализитической деструкции образующихся полиамидов при их термической обработке [10].

Приведенные на рис. 3 данные по изменению показателя текучести расплава (ПТР) образцов поликапроамида подтверждают установленный выше ряд термостойкости полиамидов в зависимости от природы используемого катализатора. Выпадающую из данного ряда низкую термостабильность полиамида, синтезированного в присутствии дилактамата "Сполана", вероятно, можно объяснить тем, что этот катализатор способен разлагаться с выделением продуктов (например, спиртов), отрицательно влияющих на ПТР.

Влияние процесса переработки поликапроамида, полученного в присутствии трех различных катализаторов, на физико-механические характеристики полимера представлено в табл. 2.

Видно, что в процессе высокотемпературной переработки полимеров незначительно снижается конверсия мономера (не >0.5%) и ММ поликапроамида (в пределах 3 - 19% от исходной ММ). Такие показатели, как разрушающее напряжение при растяжении σ_p и относительное удлинение $\varepsilon_{\text{отн.}}$ практически не изменяются.

Таким образом, приведенные данные указывают на принципиальную возможность создания анионного поликапроамида, способного перерабатываться традиционными методами, применяемыми для термопластов. Выбор перспективных катализаторов полимеризации лактамов будет определяться как доступностью синтеза катализических систем, так и физико-механическими характеристиками образующихся полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Macosko C.W. // Plas. Eng. 1983. V. 25. No. 4. P. 21.
2. Gabbert J.D. – SAF Technical Paper Series. 1982. No. 820420.
3. Plastics World. 1982. No. 6. P. 84.
4. Plas. Eng. 1982. No. 7. P. 22.
5. Berghaus U., Bartilla T., Heidemeyer P., Grolla G. // Plastverarbeiter. 1988. B. 39. No. 9. S. 86.
6. Van Buskirk B., Akkapeddi M.K. // Polym. Mater. Sci. and Eng., Proc. ACS. V. 58. 3rd Chem. Congr. N. Amer., Toronto. Washington D.C., 1988. C. P. 104.
7. Nyrim Nylon Blockcopolymers DSM. P.O. Box 4336 6202 VA Maastricht. Проспект голландской фирмы DSM. 1989.
8. Wichterle O., Šittler E., Čefelin P. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1961. V. 26. No. 11. P. 2897.
9. Fiala F., Kralíček J. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. No. 3. P. 155.
10. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Конова И.О., Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 8. С. 960.
11. Čefelin P., Šebenda J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1961. V. 26. P. 3028.
12. Захаркин Л.И., Фрунзе Т.М., Гавриленко В.В., Курашев В.В., Чекулаева Л.А., Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Марков А.В., Папков В.С., Ильина М.Н. А.с. 1502566 СССР // Б. И. 1989. № 31. С. 134.
13. Hodek R.B., Seiner J.A. Pat. 4508646 US // РЖХим. 1986. 8C570П.
14. Benson A., Cairns T. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. No. 5. P. 2115.
15. Bryce-Smith D., Wakefield B.J. // J. Chem. Soc. 1964. P. 2483.
16. Konomi T., Tani H. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. P. 325.
17. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Фрунзе Т.М., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 134.
18. Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Левиков В.А., Фаерштейн Е.Г. // Пласт. массы. 1982. № 7. С. 42.
19. Goebel C.V., Čefelin P., Stehlíček J., Šebenda J. // J. Polym. Sci. 1972. V. 10. P. 1411.
20. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
21. Frunze T.M., Kurashev V.V., Kotel'nikov V.A., Volkova T.V. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 1079.
22. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Фрунзе Т.М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 365.
23. 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.
24. Котельников В.А., Курашев В.В., Данилевская Л.Б., Конова И.О., Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А., Гарбузова И.А., Персиц И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 69.
25. Doubravszky S., Alkan G., Szobo G. // 21st Microsymp. of Macromolec. Ring-Opening Polymers of Heterocycles. Karlovy Vary, 1980. P. 31.

The Influence of the Nature of Catalyst Used in the Anionic Polymerization of Lactams on the Thermal Stability of Polyamides

V. A. Kotel'nikov, L. B. Danilevskaya, V. V. Kurashev[†], M. N. Il'ina, V. S. Papkov,
V. V. Gavrilenko, and L. A. Chekulaeva

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

Abstract – Lactamates of Group I - III metals were used to study the effect of the catalyst of anionic polymerization of ϵ -caprolactam (CL) on the kinetics of the process and the thermal stability of formed polymers. It was shown that the initiating activity of the catalyst alters in the series $MgBrCl > 1/2(MgCl_2 + MgBr_2) > NaCl > Na[AlCl_2(OC_2H_4OCH_3)_2] > MgCl_2 > MgCl(OC_3H_7) > AlCl_3$. On the basis of thermogravimetric analysis and measurements of the melt index, we concluded that thermal stability depends on the catalyst used and alters in the series $NaCl < 1/2(MgCl_2 + MgBr_2) < MgBrCl < MgCl_2 < MgCl(OC_3H_7)$. The possibility of using nonionic catalysts (e.g., $MgCl_2$) for the synthesis of a polymer with high thermal stability is demonstrated.