

АНИОННАЯ АКТИВИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА С КОМПЛЕКСНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ ЛАКТАМАТОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ

New complex catalyst (CC) of the anionic polymerization of lactams based on the metalloorganic compound $(AlMg_n(C_4H_9)_{(2n+3-m)}X_m)$ with high content of a dialkyl magnesium was obtained. It was found, that CC shows a high activity in the polymerization of ϵ -caprolactam, comparable with the activity of ϵ -caprolactam magnesium bromide (MgBrCL), which is used in the RIM-technology. Polyamides synthesized on the catalytic system CC/N-acetyl- ϵ -caprolactam are characterized by higher thermostability in comparison with those obtained in the presence of MgBrCL/N-acetyl- ϵ -caprolactam.

Известно, что анионная активированная полимеризация ϵ -капролактама (КЛ) по сравнению с гидролитической полимеризацией протекает с гораздо большей скоростью, достигая равновесной конверсии за несколько минут [1, 572]. Высокая скорость процесса в сочетании с ценными механическими свойствами полиамида обуславливает применение его в технологиях реакционного инъекционного формования (RIM) [2] и центробежного литья [3].

Для реализации анионной активированной полимеризации КЛ необходимы сильно основные катализаторы, способные генерировать лактамат-анион, и активаторы, обеспечивающие начало полимерной цепи [4-10] (рис. 1). Как правило, катализаторы синтезируют при взаимодействии КЛ с натрий-диалкоксиалюминийгидридом [11], реактивами Гриньяра [6, 12] и другими металлоорганическими соединениями [4]. В качестве активаторов полимеризации используют как монофункциональные, так и дисфункциональные соединения: N-ацетил-ε-капролактam [4, 6, 8], изофталойл-бис-капролактam [3, 8, 12], а также аддукты изоцианатов с капролактamом [7, 9, 10].

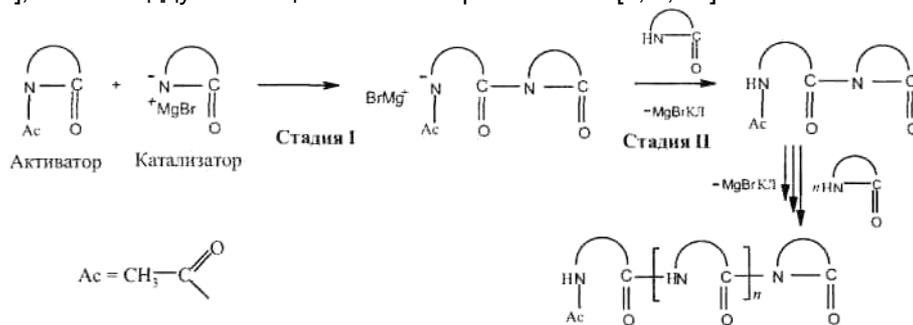


Рис. 1. Механизм анионной активированной полимеризации лактамов

Реакция роста цепи происходит в две стадии (см. рис. 1): нуклеофильное присоединение лактамат-аниона к эндоциклическому карбонильному атому углерода конечного имидного звена (стадия I) и протонирование N-аниона мономером (стадия II). Таким образом, при каждом акте присоединения регенерируются оба активных центра (лактaмат-анион и концевая имидная группа) [1, 573; 8, 13].

Иницирующая способность катализаторов определяется степенью диссоциации используемых солей и уменьшается в следующем ряду: $MgBrKCl > > 1/2(MgKCl_2 + MgBr_2) > NaKCl > Na(AlKCl_2(OC_2H_4OCH_3)_2) > MgKCl_2 > > MgKCl(OC_3H_7) > AlKCl_3$ [14]. Среди исследованных катализаторов в полимеризации ε-капролактама наиболее эффективным оказался магнийбром-капролактam ($MgBrKCl$) [5, 15], что связано не только с его высокой степенью диссоциации ($K_d = 5,51 \cdot 10^{-3}$ г экв/л), но и с увеличением электрофильности карбонильного атома углерода концевой имидной группы растущей цепи за счет координации с кислотой Льюиса ($MgBr_2$), образующейся в результате реакции диспропорционирования $MgBrKCl$ (рис. 2) [5, 6, 14].

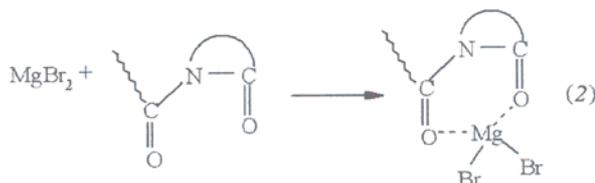


Рис. 2. Диспропорционирование катализатора $MgBrKCl$ (1) и координация $MgBr_2$ с концевой имидной группой растущей цепи (2)

Однако следует отметить, что одним из недостатков широко используемого в промышленности $MgBrKCl$ является применение в процессе его синтеза диэтилового эфира.

Цель данной работы - получение нового катализатора анионной активированной полимеризации ε-капролактама в среде углеводородного растворителя, а также исследование его каталитической активности в полимеризации КЛ и свойств образующихся поликапроамидов.

Экспериментальная часть

Подготовка исходных реагентов и растворителей, синтеза металлоорганического соединения с высоким содержанием диалкила магния, катализа-

торов анионной полимеризации КЛ и N-ацетил-ε-капролактама, а также процесс полимеризации проводились в атмосфере аргона.

ε-Капролактамы очищали вакуумной перегонкой, а затем перекристаллизовывали из абсолютного бензола и сушили в вакууме в течение 4 ч при 45 °С. n-Октан и бензол непосредственно перед применением очищали и сушили по методикам, описанным в [16].

N-Ацетил-ε-капролактамы получали взаимодействием уксусного ангидрида с КЛ с последующей отгонкой в вакууме фракции, кипящей при 76÷78 °С/2 мм рт. ст. металлоорганические соединения с высоким содержанием диалкила магния ($\text{AlMg}_n(\text{C}_4\text{H}_9)_{(2n+3-m)}\text{X}_m$) синтезировали по методике [17] в одну стадию при взаимодействии металлических Mg и Al с бромбутаном в среде n-октана.

Синтез катализаторов полимеризации. Рассчитанное количество $\text{AlMg}_n(\text{C}_4\text{H}_9)_{(2n+3-m)}\text{X}_m$ вносили в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, газовой трубкой и капельной воронкой, прикапывали к нему раствор КЛ в бензоле при постоянном перемешивании. После введения всего раствора реакционную массу перемешивали в течение 2 ч. Затем растворитель отгоняли в вакууме при ~50 °С.

Магнийбромкапролактамы получали по методике [18], основанной на замещении этильного радикала в реактиве Гриньяра на КЛ в эфире.

С помощью обратного комплексонометрического титрования определяли состав катализаторов (в %): Mg 8,2, Al 4,9 и Hal 6,0 (комплексный катализатор - КК); Мд 11,1 и Hal 35,0 (магнийбромкапролактамы). Полноту протекания реакции оценивали также методами спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . Спектры растворов КК в CDCl_3 с концентрацией ~0,02 г/мл в ампуле, заполненной аргоном, снимали на приборе «Bruker AC-400» при 25 °С с рабочей частотой 400 и 100,6 МГц соответственно. Среднечисловую молекулярную массу катализатора находили криоскопически и рассчитывали по формуле [19].

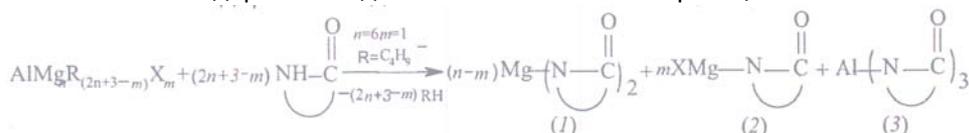
Полимеризация. Полимеризацию проводили в пробирках, предварительно отвакуумированных и заполненных аргоном. В пробирки вносили КЛ, затем рассчитанное количество катализатора и активатора и выдерживали при 90 °С в течение 5 мин для гомогенизации компонентов смеси и при 180 °С для полимеризации. По истечении заданного времени пробирки быстро охлаждали до 15 °С. Выход полимера определяли после 4-часовой экстракции кипящей дистиллированной водой (для удаления низкомолекулярных продуктов полимеризации). Полимер сушили при температуре 70 °С до постоянной массы, выход определяли гравиметрически.

Анализ полимера. Молекулярную массу поликапролактама измеряли вискозиметрически в m-крезоле при 25 °С и рассчитывали по уравнению: $[\eta] = 7,44 \cdot 10^{-4} M_n^{0,745}$, где $[\eta]$ - характеристическая вязкость, M_n - средневязкостная молекулярная масса, $7,44 \cdot 10^{-4}$ и $0,745$ - постоянные для данной системы полимер - растворитель при определенной температуре [14].

Термогравиметрические исследования полимеров проводили на приборе TGA51TA в атмосфере азота и в температурном интервале 20÷350 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение

Комплексный катализатор анионной активированной полимеризации КЛ был получен в результате взаимодействия металлоорганического соединения с высоким содержанием диалкила магния с КЛ по реакции:



Методами спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , обратного комплексонометрического титрования было найдено, что реакция металлоорганического соединения $\text{AlMg}_n(\text{C}_4\text{H}_9)_{(2n+3-m)}\text{X}_m$ с КЛ протекает почти количественно, при этом образуется смесь дикапролактата магния (7) с магнибромкапролактатом (2), а также небольшое количество капролактата алюминия (3). Соотношения продуктов реакции можно легко варьировать изменением состава исходного металлоорганического соединения. Криоскопические исследования в бензоле показали: экспериментальная молекулярная масса (M_n) полученного КК, как и классического катализатора MgBrKЛ , превышает расчетные значения (таблица). Из этого следует, что данные катализаторы находятся в ассоциированном состоянии. Образование ассоциатов дикапролактата магния $[\text{Mg}(\text{КЛ})_2]_n$ было также установлено в работе [5] и показано, что степень ассоциации уменьшается с увеличением полярности среды.

Криоскопические исследования катализаторов в бензоле

Катализатор	Молекулярная масса	
	теоретическая	экспериментальная
КК	237	760
MgBrKЛ	216	650

Активность полученного КК в полимеризации КЛ была оценена в сравнении с наиболее активным катализатором MgBrKЛ . Зависимость конверсии КЛ от времени полимеризации для обоих катализаторов представлена на рис. 3.

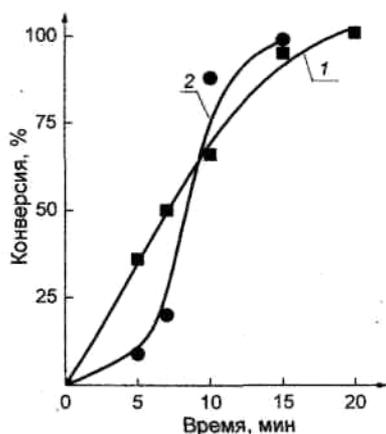


Рис. 3. Зависимость конверсии КЛ от времени полимеризации при 180 °С: 1 – КК, 2 – MgBrKЛ .
Условия полимеризации:
[КК]=[MgBrKЛ]=[N-ацетил-ε-капролактан]=0,03 моль/л

Как видно из рис. 3, конверсия КЛ увеличивается со временем полимеризации. Полная конверсия мономера достигается за 15 мин как для MgBrKЛ , так и для КК, который проявляет несколько большую иницирующую способность на начальных этапах полимеризации по сравнению с MgBrKЛ . Известно [6], что добавление MgBr_2 к $\text{Mg}(\text{КЛ})_2$ существенно повышает скорость процесса, в результате чего она становится соизмеримой со скоростью синтеза полиамида в присутствии MgBrKЛ . Это может быть связано с увеличением электрофильности имидной концевой группы растущей макромолекулы

за счет ее координации с MgBr_2 (см. рис. 2) и соответственно с облегчением нуклеофильной атаки лактамат-аниона. Поскольку КК представляет собой комплексное соединение, состоящее из дикапролактата магния, магнибромкапролактата и капролактата алюминия, можно предположить, что в указанной смеси протекает реакция диспропорционирования с образованием галогенидов магния и алюминия, аналогичная представленной на рис. 2, обуславливая повышенную иницирующую способность КК на начальных стадиях полимеризации.

Зависимость молекулярной массы синтезированного поликапролактама от конверсии представлена на рис. 4. Видно, что молекулярная масса образующегося полиамида увеличивается с конверсией мономера. Причем экспериментальные значения молекулярной массы согласуются с теоретически рассчитанными из предпосылки, что одна молекула активатора генерирует одну полимерную цепь, вплоть до конверсии 85 %. Найденная зависимость является отличительной особенностью так называемой «живой» полимеризации, когда имеет место только иницирование и рост цепи,

а побочные реакции (обрыв и передача цепи) отсутствуют [1, 313]. Следует отметить, что на поздних стадиях полимеризации наблюдается резкое увеличение молекулярной массы как для системы КК/N-ацетил-ε-капролактан, так и для MgBrKЛ/N-ацетил-ε-капролактан, что, вероятно, связано с преобладанием реакций разветвления за счет взаимодействия растущего аниона с концевыми циклическими имидными группами полимерной цепи в условиях недостатка мономера [1, 575].

Как известно [14], природа катализатора влияет не только на скорость полимеризации, но и на термостабильность полиамидов. Изменение термостойкости образцов, полученных на обеих каталитических системах, наглядно демонстрируют кривые ТГА. Как видно из рис. 5, большей термостабильностью обладает поликапроамид, полученный с КК. При нагревании данного образца до 360 °С потеря в массе составила не более 4 %, в то время как разложение полиамида, полученного на катализаторе МдВrКЛ при той же температуре, достигает 10 %.

Таким образом, сравнительное исследование анионной полимеризации ε-капролактама на двух различных каталитических системах (КК/N-ацетил-ε-капролактан и MgBrKЛ/N-ацетил-ε-капролактан) показало, что применение КК позволяет проводить полимеризацию КЛ с высокой скоростью, сравнимой со скоростью полимеризации в присутствии широко применяемого в промышленности магнийбромкапролактама. Время реакции, необходимое для достижения полной конверсии КЛ для обоих катализаторов, составляет ~15 мин, что согласуется с требованиями технологии RIM. Полиамиды, синтезированные в присутствии КК, характеризуются более высокой термостойкостью (потеря в весе 4 % при нагреве до 360 °С) и молекулярной массой $M_n \sim 70\,000$, чем с MgBrKЛ.

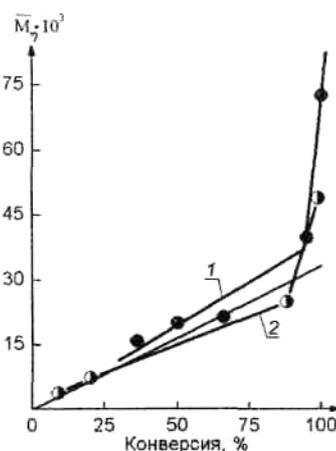


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы полиамидов от конверсии КЛ при 180 °С: 1 – КК, 2 – MgBrKЛ.

Прямая линия соответствует теоретически рассчитанной молекулярной массе. Условия полимеризации: см. рис. 3

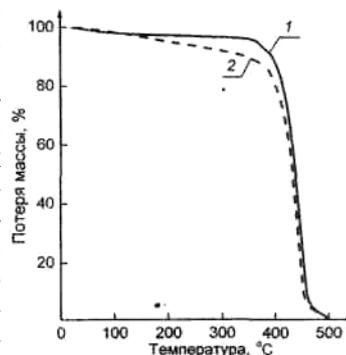


Рис. 5. Термогравиметрический анализ полиамидов, полученных в присутствии каталитических систем: 1 – КК, 2 – MgBrKЛ

1. Odian G. Principles of polymerization. Hoboken. New Jersey, 2004.
2. Формование изделий по RIM-технологии // Полимер, материалы. 2003. № 12 (55).
3. Rusu Gh., Ueda K., Rusu E., Rusu M. // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 5669.
4. Котельников В.А., Курашев В.В., Фрунзе Т.М. //Высокомолекуляр. соед. А. 1987. Т. 29. №12. С. 2642.
5. Котельников В.А., Курашев В.В., Толстоброва И.О. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1176.
6. Котельников В.А., Курашев В.В., Данилевская Л.Б. и др. // Высокомолекуляр. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 69.
7. Marelova J., Roda J., Stehlicek J. // Eur. Polym. J. 1999. Vol. 35. P. 145.
8. Udipi K., Dave R., Kruse R. L. et al. // Polymer. 1997. Vol. 38. P. 927.
9. Mateva R., Petrov P. // Eur. Polym. J. 1999. Vol. 35. P. 325.
10. Mateva R., Petrov P., Rousseva S. et al. // Eur. Polym. J. 2000. Vol. 36. P. 813.
11. Mougain N., Veith C.A., Cohen R.E. et al. // Macromolecules. 1992. Vol. 25. № 7. P. 2004.
12. Dave R., Kruse R.L., Stebbins L. R. et al. // Polymer. 1997. Vol. 38. P. 939.
13. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 134.

14. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В. и др. // Высокомолекуляр. соед. 1993. Т. 35. № 8. С.1257.
15. Novakova V., Sachova M., Brozek J. et al. // Macromol. Symp. 1996. Vol. 102. P. 115.
16. Органикум: в 2 т. М., 1979. Т. 2.
17. Гапоник Л.В., Мардыкин В.П., Гавриленко В.В. // Металлоорган. химия. 1990. №3. С. 249.
18. Hodek R.V., Seiner J.A. // US Patent. 1985. № 4, 508, 646.
19. Лосев И.П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., 1962.

Поступила в редакцию 25.04.07.

Юлия Александровна Пискун - магистрант химического факультета.

Ирина Владимировна Василенко - младший научный сотрудник НИИФХП.

Сергей Викторович Костюк - кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИФХП.

Людмила Владимировна Гапоник - кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИФХП.

Федор Николаевич Капуцкий - академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП.