

УДК 541.641

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМОВ В ПРИСУТСТВИИ
ЩЕЛОЧНЫХ АГЕНТОВ **Хикару Сэкигути*

В данной статье автор рассматривает процесс щелочной полимеризации лактамов с привлечением всех полученных к настоящему времени данных и вновь подтверждает справедливость выдвинутого им предположения о «реакции щелочного лактамолиза». Так, он показывает, что исследуемый процесс начинается с очень сильной поляризации имидного карбонила под действием иона щелочного металла, после чего анион лактама атакует ту же карбонильную группу, вызывая образование промежуточного (еще циклического) имидного карбонол-иона, причем именно эта стадия определяет скорость всего процесса. Далее, между карбонолат-ионом и амидной группой происходит миграция водорода, вызывающая «нейтрализацию», а затем — раскрытие цикла, которое обусловливается внутримолекулярной водородной перегруппировкой. Таким образом происходит своеобразный сольволиз — расщепление связи при добавлении растворителя.

Автор показывает, что в общем щелочная полимеризация лактамов является чисто полимеризационным процессом, а с точки зрения механизма представляет собой поликонденсацию, основанную на последовательном присоединении, причем ионы мономера, воссоздаваемые на каждой стадии процесса, являются атакующими и играют совершенно особую роль, характерную только для данного вида полимеризации.

С точки зрения механизма щелочную полимеризацию лактамов можно представить как единый процесс, состоящий из двух основных реакций — «лактамолиза» (на щелочном катализаторе) и аминолиза (в отсутствие катализатора) карбонильных групп трех разновидностей: циклоамидной (амид лактама), имидной (активный центр) и линейно-амидной (полимерный амид). Основываясь на таком толковании, автор рассматривает две равновесные системы: между мономером и полимером и между концевыми группами полимерных цепей. Исходя из данных о щелочной полимеризации в присутствии спиртов, автор указывает, что гидроксильные группы спиртов функционируют в качестве косвенных инициаторов и, вступая во взаимодействие с лактамом, образуют эфир, который в свою очередь реагирует с лактамом, образуя имидопроизводное. На основании этого автор констатирует наличие определенной функциональной зависимости между кислотностью и инициирующей способностью гидроксила. Используя низшие алифатические спирты, автор успешно полимеризовал лактамы двухстадийным процессом.

В заключение рассмотрен механизм образования высокополимерного (с молекулярным весом порядка сотен тысяч) поликарбамида, обладающего исключительно высокими физико-химическими, в частности температурными, характеристиками. Поликарбамид удалось получить щелочной полимеризацией лактама в отсутствие инициирующего агента, используя три-этилалюминий в качестве сокатализатора.

Библиография — 52 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2076
II. Щелочная полимеризация лактамов	2077
III. Механизм реакции роста	2081
IV. Кинетическое исследование всех стадий щелочной полимеризации лактамов	2093
V. Применение и некоторые новые способы щелочной полимеризации лактамов	2101
VI. Устойчивость циклов	2110

* Ниппон Кагаку Дзасси (Японский химический журнал), 88, стр. 577 (1967). Сокращенный перевод с японского М. К. Овечкина.

I. ВВЕДЕНИЕ

Известны два основных способа полимеризации лактамов: в водной и в щелочной средах.

Первый способ в настоящее время получил широкое промышленное применение; технологически он заключается в том, что к лактаму прибавляют небольшое количество воды и вводят кислоту (органическую или неорганическую), служащую регулятором коэффициента полимеризации. При высоком давлении и температуре, превышающей температуру плавления конечного продукта, получают полиамид. Механизм реакции достаточно сложен: по современным представлениям здесь протекают два основных последовательных процесса — гидролиз лактама и поликонденсация аминокислоты, которые сопровождаются полиприсоединением лактама по карбоксильному и аминному каталитическим механизмам.

Второй способ, основанный на действии щелочных агентов, был впервые освещен в печати Джойсом и Риттером¹ еще в 1940 г.; ввиду чрезвычайно быстрого протекания процесса его называли «скоростной полимеризацией». Методическая сторона процесса состоит в том, что к лактаму прибавляют щелочной металл или его производное (в количестве, позволяющем катализировать реакцию) и, нагревая реакционную смесь при температуре, превышающей температуру плавления конечного продукта, получают полиамид.

В 1953 г. Ней с сотр.² разработал и запатентовал способ так называемой «низкотемпературной щелочной полимеризации», согласно которому смесь α -пирролидона со щелочным катализатором нагревают при температуре, лежащей выше точки плавления мономера, но ниже 60°, и получают 4-полиамид. Однако серия экспериментальных работ, последовавших за патентованием, позволила вскрыть ряд недостатков, присущих этому способу, в частности, низкий коэффициент полимеризации продукта, широкий разброс (без воспроизводимости) значений выхода, а также резкое снижение конверсии при малейшем загрязнении мономера.

В 1956 г. те же исследователи³ усовершенствовали свой способ. В их новом патенте предлагается осуществлять щелочную полимеризацию α -пирролидона и α -пиперидона в присутствии промотирующего агента; последний должен представлять собой такое вещество, которое, вступая в взаимодействие с мономером или с его щелочным производным (катализатор полимеризации), образует ацилпроизводное соответствующего мономера. Введение промотора резко повысило выход полимера при реакции в тех же условиях, которые были описаны в первом патенте. Указанные реакции позволили констатировать, что 5- и 6-членные лактамы, считавшиеся ранее наиболее устойчивыми, размыкаются даже легче, чем 7-членные, и в этом большое теоретическое значение работ Няя. Характерно, что среди промотирующих агентов, предложенных после публикации второго патента Няя, имеется ряд никоим образом не относящихся к разряду веществ, которые Ней характеризовал как «образующие ацилпроизводные мономерных лактамов»; механизм действия таких промоторов полностью пока еще не выяснен. Ценность описанных реакций состоит еще и в том, что они свидетельствуют о полимеризационной способности лактамов (в основном гетероциклических), а также циклических диамидов, т. е. таких соединений, которые до того времени считались неспособными к полимеризации.

Чрезвычайно велико и промышленно-экономическое значение запатентованного способа полимеризации. Так, в отличие от прежней технологии, основанной на прибавлении воды, щелочной способ с использо-

ванием промоторов обеспечивает следующие преимущества: а) реакция идет очень быстро при сравнительно невысокой температуре; б) при понижении температуры равновесие в системе мономер — полимер смещается в сторону последнего, и выход полимерного продукта возрастает; в) небольшой перепад между температурой реакции и комнатной сводит к минимуму усадку при охлаждении полимерного блока, благодаря чему резко уменьшается возможность образования трещин, каверн и кавитации; г) степень полимеризации продукта достаточно легко регулируется изменением технологических параметров процесса, в частности количества катализатора и промотора, температуры и времени реакции.

Наряду с указанными преимуществами рассматриваемый способ имеет и некоторые отрицательные особенности, а именно: а) отделение (и удаление) щелочного катализатора от высокомолекулярного продукта реакции представляет значительные технические трудности; б) в том случае, когда катализатор удален не полностью, начинается контактная деполимеризация продукта; в) получаемый полимер легко приобретает желтоватый оттенок; г) реакция имеет резко выраженный экзотермический характер, обусловливающий значительный температурный перепад между центральной и периферическими частями полимерного блока, в связи с чем при более или менее крупных размерах последнего практически неизбежно образование трещин.

II. ЩЕЛОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМОВ

1. Мономеры

Щелочной полимеризации поддаются α -пирролидон (α -пирролизон) или γ -бутиrolактам, ε -капролактам, α -пиперидон (α -пиперизон) или δ -валеролактам, ζ -анантолактам, η -каприолактам, ω -лаурилолактам, т. е. практически все известные циклические незамещенные полиметиленамиды. Совершенно другую картину дают замещенные производные лактамов: известны лишь сообщения о полимеризации С-алкилзамещенных α -пропиолактама⁴ и ε -капролактама⁵, тогда как N-замещенные не поддаются щелочной полимеризации. Нет сообщений и о случаях полимеризации лактамов с внутрициклическими заместителями (атомы кислорода или серы или карбонильные группы кетонного типа). Наиболее широкое применение нашли, как известно, α -пирролидон и ε -капролактам, в связи с чем автор данной статьи ограничивается описанием очистки только этих мономеров.

Способ очистки α -пирролидона⁶.

В промышленных масштабах α -пирролидон, выпускаемый в продаже, синтезируется взаимодействием γ -бутиrolактона с аммиаком, а потому содержит ряд примесей. Схема их удаления принципиально основана на том, что первоначально получают гидрат α -пирролидона, а затем очищают его и обезвоживают. Например, 255 г α -пирролидона и 54 г воды растворяют в 100 мл чистого этилацетата и оставляют стоять при 0°, периодически помешивая. Выпадают кристаллы гидрата α -пирролидона, плавающиеся при 33°. При необходимости получить еще чистый продукт эти кристаллы перекристаллизовывают из этилацетата с последующим фильтрованием и высушиванием в вакууме. При нагревании гидрата α -пирролидона в вакууме сначала отгоняется основная часть воды; после этого прибавляют 20 мл чистого бензола и удаляют оставшееся микроколичество воды в виде азеотропной смеси. Такую операцию повторяют трижды, после чего α -пирролидон перегоняют в вакууме и собирают фракцию, кипящую при 125,5° (7,2 мм рт. ст.) или при 94,0°

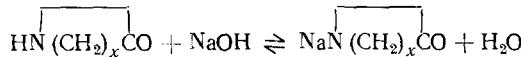
(9,8 мм рт. ст.). Образец очищенного α -пирролидона в количестве, необходимом только для одного эксперимента, помещают в сосуд небольшой емкости с притертой пробкой и хранят в темноте при охлаждении.

Способ очистки ϵ -капролактама⁷

Коммерческий ϵ -капролактам получают, как известно, из циклогексанон-оксима перегруппировкой Бекмана. Очистку его можно осуществлять перегонкой, перекристаллизацией и сублимацией; методика, используемая автором настоящей статьи, включает все три способа. Широкогорлую колбу Клайзена обматывают (по асбестовой прокладке) никромовой проволокой; нагрев регулируют с таким расчетом, чтобы не допустить пригорания. Приемник присоединяют непосредственно к колбе, без холодильника. В колбу вводят ϵ -капролактам и нагревают, постепенно понижая давление; отбирают фракцию, кипящую либо при 148,5°–149,5° (13 мм рт. ст.), либо при 145,0° (10 мм рт. ст.), что составляет до 70% объема всего перегоняемого вещества. Фракцию перекристаллизовывают из спирта, затем подвергают сублимационной очистке при 57° и давлении $\sim 0,001$ мм рт. ст. Очищенный ϵ -капролактам хранят в вакуме над пятиокисью фосфора; если препарат не используется в течение двух недель, необходима его перекристаллизация.

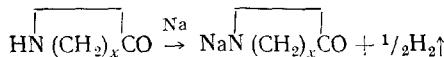
2. Щелочные катализаторы

Известно, что атом водорода цис-амидной группы лактама способен легко замещаться металлом. Так, при взаимодействии гидроокиси калия с большим количеством лактама устанавливается равновесие:



Выделяющаяся при этом вода действует как ингибитор щелочной полимеризации, и потому необходимо полное ее удаление. Оно достигается проведением реакции либо при температуре кипения лактама, либо в среде инертного газа.

Вполне возможно применение гидридов металлов, амидов металлов, алкоголятов, карбоната натрия, металлоорганических и других соединений, однако наиболее эффективные способы получения солей лактамов связаны с использованием щелочных и щелочноземельных металлов, обладающих максимальным сродством к электрону; они непосредственно взаимодействуют с лактамом по схеме:



Известно применение реагента Гриньяра; запатентован также способ высокотемпературной полимеризации с участием триэтилалюминия вместо щелочного металла.

Вихтерле с сотр.⁸ исследовал стабильность соли натрия в системе ϵ -капролактам—соль ϵ -капролактама и показал, что концентрация и время оказывают значительное влияние на скорость снижения катализитической активности.

Получение натриевой соли ϵ -капролактама⁷

Суспендируя натрий в ксилоле, приготовляют мелкодисперсный порошок металла. Необходимое количество порошка быстро переносят в очищенный бензол, прибавляют в небольшом избытке ϵ -капролактам и в

течение нескольких часов кипятят в атмосфере сухого воздуха, предотвращая проникновение влаги. Когда начинается реакция, зерна натрия «обволакиваются» снаружи продуктом, однако процесс продолжается, хотя и не быстро, и идет достаточно гладко, завершаясь образованием белой взвеси по всему объему реакционной массы. Взвесь охлаждают, фильтруют и высушивают; следы мономера удаляют возгонкой. В связи с очень высокой гигроскопичностью натриевой соли ϵ -капролактама и быстрым старением катализатора даже при кратковременном хранении, рекомендуется приготовлять соль каждый раз непосредственно перед ее употреблением. (В новейших сообщениях отмечается, что достаточно высокая каталитическая стабильность достигается перекристаллизацией соли из диметилформамида¹⁰.) Понятно, что в присутствии гидроокиси натрия срок хранения в вакууме натриевой соли ϵ -капролактама может быть доведен до нескольких дней.

3. Инициаторы

Известно, что при щелочной полимеризации лактамов присутствие инициатора не является необходимым. Если взаимодействие иона лактама с лактамом приводит к образованию N-(ω -аминоцилированного) лактама, то затем начинается реакция роста цепи и, следовательно, именно это взаимодействие является инициирующим фактором.

Продолжительность индукционного периода определяется природой лактама и катализатора, концентрацией последнего и условиями реакции, в частности температурой.

Таким образом, назначение инициаторов состоит в том, чтобы резко сократить, либо вообще исключить индукционный период реакции. Кинетические исследования позволили констатировать, что при использовании инициаторов в качестве сокатализаторов, промоторов или присадок, они не теряют своей основной функции и действуют именно как инициаторы. Можно выделить два основных типа инициаторов: прямые, обладающие собственной инициирующей способностью (например соединения N-алкил- (или аллил)-имидного ряда) и вызывающие полимеризацию без индукционного периода, и косвенные, которые взаимодействуют с мономером или с его солью с образованием соответствующего имидопроизводного. Ко второму типу инициаторов относятся хлорангидриды, ангидриды, эфиры (включая лактоны), изоцианаты, гидроокиси и многие другие соединения. Сравнительно недавно сообщалось, что к косвенным инициаторам щелочной полимеризации циклических соединений относятся также производные сульфоновой и фосфорной кислот, амиды, полиамиды, окись углерода и дифенилкетен, которые образуют имидную группу в растущем активном центре реакционной системы.

Аналогично имидопроизводным действует и N-цианлактам. Обе замещающие группы — нитрильная и карбонильная, связанные с азотом, резко снижают электронную плотность на атоме азота и ослабляют внутрициклическую амидную связь; карбонильная группа при этом сильно поляризуется и атака ее ионом лактама в значительной степени облегчается.

4. Условия реакции

Теоретически реакция может идти при любой температуре, которая превышает точку плавления исходного мономерного лактама, однако на практике вступает в силу ряд лимитирующих факторов (циклизация,

термостабильность полимера, возможность побочных процессов), и потому температура реакции колеблется в очень широких пределах — в зависимости от природы мономера. В частности, оптимальная температура полимеризации α -пирролидона (в присутствии инициатора) лежит в интервале 30—60°, тогда как для ε -капролактама она составляет 120—250°. Если же процесс ведут при температуре, лежащей ниже точки плавления полимера, то в ходе реакции наблюдается выделение полимерного продукта, т. е. происходит так называемая «щелочная твердофазная полимеризация».

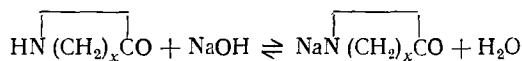
Известно, что концентрация как инициатора, так и щелочного катализатора оказывает на степень полимеризации продукта сильнейшее влияние, проявляющееся в случае как прямых, так и косвенных инициаторов. В связи с этим необходимо регулировать количество этих агентов так, чтобы конверсия в любой момент времени соответствовала заданному значению. Обычно это количество лежит в пределах 0,05—5 мол.%, причем, когда используют косвенный инициатор, реагирующий с катализатором, то последний необходимо вводить в избыток.

При низкой температуре реакцию можно вести и в атмосфере воздуха, но при высокой необходимо использовать инертный газ; следует учитывать сильное ингибирующее действие воды.

Если реакцию ведут при температуре ниже точки плавления полимера, процесс распадается на две стадии: первая, начальная, происходит в гомогенной среде, вторая — в гетерогенной. Вторая стадия характеризуется резким снижением скорости реакции, возникновением побочных процессов, сильным влиянием примесей и очень легким обрывом цепи. При продолжительности процесса порядка 10 часов степень полимеризации, как правило, достигает заданного значения, однако при использовании мономеров типа 5- или 6-членных лактамов, поддающихся полимеризации с очень большим трудом, реакцию следует вести от 1 до нескольких суток.

Побочными процессами считаются потеря активности щелочным катализатором, израсходование растущих активных имидных групп, разветвление полимера и некоторые другие реакции. Вихтерле с сотр.^{8, 9} объясняет первый и второй из этих процессов как результат конденсационного дегидрирования двух имидных групп, однако автор настоящей статьи, основываясь на экспериментальных данных, показал, что падение каталитической активности объясняется не только этим, но и целым комплексом других факторов и, следовательно, современные представления в данной области нуждаются в уточнении.

Кроме спонтанного снижения активности, о котором говорилось выше, ингибирующее действие оказывают примеси, взаимодействующие с концевыми активными (имидными) группами и со щелочным катализатором и разрушающие их. В том случае, когда присутствуют только следы воды, спиртов, аминов и других примесей, их действие практически не ощущается, однако как только их количество превысит определенный минимум, они начинают реагировать с имидными группами и кинетическая цепь полимеризации обрывается. Понятно, что кислоты не только ацилируют имидные группы, но и сводят к нулю активность щелочного катализатора. Гидроокиси щелочных металлов функционируют как катализаторы, однако одновременно с этим они могут оказывать и ингибирующее действие на реакцию. Она продолжается только в том случае, если вещества в обеих частях указанной равновесной системы образуются в достаточных количествах:



Спирты тоже могут быть не только инициаторами, но и ингибиторами, однако в небольших количествах они (а также вода) способны только влиять в той или иной степени на коэффициент полимеризации образующегося продукта.

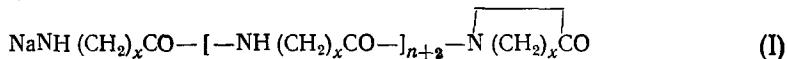
Одна из характерных особенностей щелочной полимеризации лактамов заключается, как известно, в отсутствии стадии обрыва цепи. Выше говорилось об ингибирующем действии побочных процессов и примесей; имеется, кроме того, ряд других факторов, вызывающих обрывы (часть их проявляется при высокой температуре, часть при более низкой), однако правильный подбор условий реакции практически всегда позволяет получить продукт с достаточно высоким коэффициентом полимеризации.

III. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РОСТА

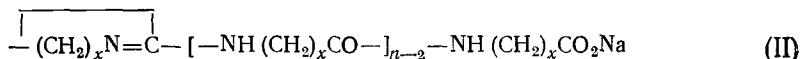
1. Некоторые кинетические представления

В начальный период изучения химической структуры концевых групп полиамидов возврата исследователей резко разделились.

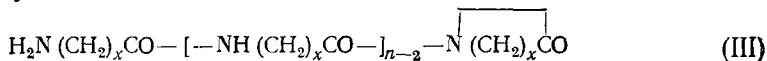
Хандфорд и Джойс¹ исследовали щелочную полимеризацию ε-капролактама и предложили следующую общую схему строения макромолекулы продукта:



Полемизируя с ними, Хайкенс¹¹ указал на то, что вероятность существования натрийамидных (NaNH)-групп весьма мала, и выдвинул другую гипотетическую структуру:



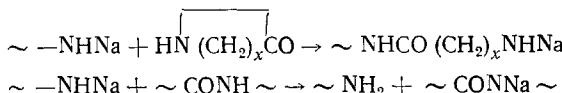
Опираясь на результаты фундаментальных исследований, Гриль¹² в принципе принял формулу (I), но дополнил ее, указав, что кроме натрийамидных присутствуют еще аминогруппы. Формула, предложенная Грилем, имеет следующий вид:



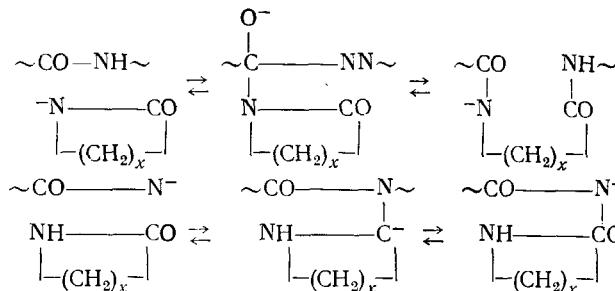
Полностью согласны с этой схемой Кржонович и Влодарчик¹³, которые исследовали ИК-спектр низкомолекулярного ε-капролактамового полимера и обнаружили наличие в нем имидной связи при отсутствии связи $\text{C}=\text{N}$.

Исходя из аналогии с реакцией Порай-Кошица, Шпитальны^{14, 15} принял точку зрения Хайкенса и согласился с формулой (II), однако, по современным представлениям большинства исследователей, формула (III) наиболее точно отражает действительное строение полимера.

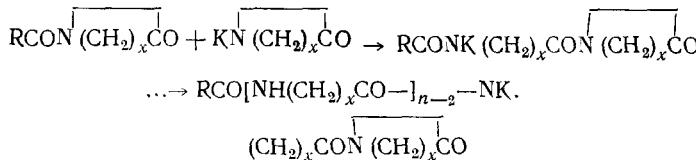
Если принять структурную формулу (III), то вытекает возможность существования трех типов активных центров, участвующих в процессе роста макромолекулярной цепи: концевых аминогрупп, амидных групп внутри цепи и концевых амидных групп. Гриль¹² считал, что процесс роста цепи протекает (вернее, может протекать) по двум кинетическим схемам: с участием концевых ионных аминогрупп и вследствие равновесия амид — натрийамид. Однако выяснилось, что при прибавлении амина скорость реакции не только не возрастает, но даже падает, и поэтому кинетическая гипотеза Гриля была отвергнута.



Вихтерле¹⁶ предложил следующую кинетическую схему, которая, однако, не дает исчерпывающего объяснения всех моментов процесса роста:



В 1956 г. Мурахаси с сотр.¹⁷ высказал предположение, что щелочная полимеризация α -пирролидона происходит с участием концевых амидных групп:

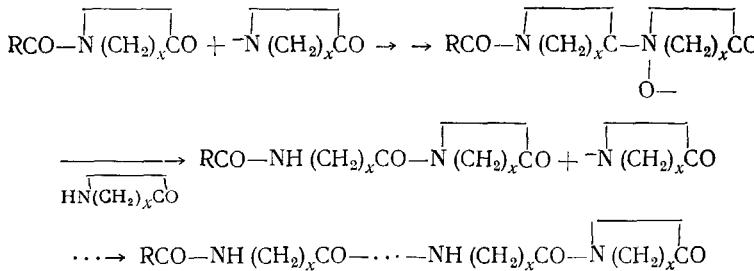


где R-алкил или аллил.

К такому же выводу пришли работавшие независимо Нобл¹⁸, Намми с сотр.¹⁹, Кралечек и Шебенда²⁰ и Холл²¹.

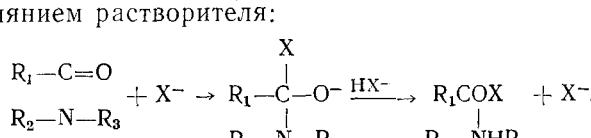
В 1959 г. Шааф²² предположил, что кинетическая схема роста по концевым имидным группам сочетается с процессом амидного обмена. Позднее Саотомэ с сотр.²³ удалось показать, что в данном случае происходит присоединение (они исходили из допущения, что при расщеплении мономера образуются ион-диполи).

В настоящее время установлено, что β -, γ -, δ - и ϵ -лактамы полимеризуются по концевым имидным группам, и именно такой механизм соответствует современным представлениям^{17-21, 24-27}.



2. Реакция роста в процессе щелочного лактамолиза

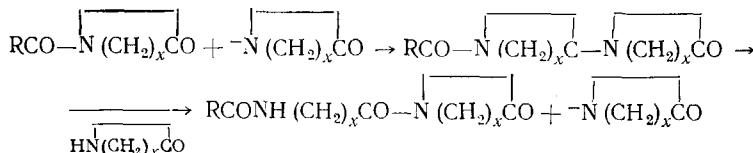
Имидные группы, являющиеся наиболее активными в реакционной системе, подвергаются нуклеофильной атаке анионами лактама. Процесс этот представляет собой разновидность гидролитического расщепления связи под влиянием растворителя:



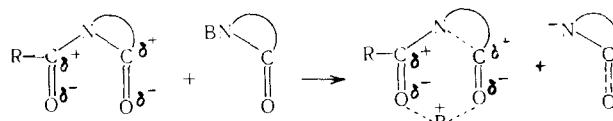
где $\begin{array}{c} R_1-C=O \\ | \\ R_2-N- \end{array}$ представляет собой $\begin{array}{c} | \\ C=O \\ | \\ -(CH_2)_x-N- \end{array}$

а R_3 есть ацил $R-\{ -NH(CH_2)_xCO-\}_{n-}$.

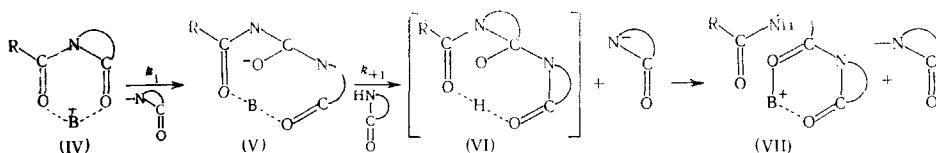
В случае, когда X^- представляет собой гидроксил, рассматриваемый процесс протекает по схеме классического гидролиза. Если же X^- есть анион лактама $-\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{CO}$, то схема приобретает следующий вид:



Предполагается, что из *цик*-амидных, *транс*-амидных и имидных групп, присутствующих в реакционной системе, обе карбонильные группы наиболее сильно поляризованы у имида, по сравнению с другими карбонильными группами. Лактамат щелочного металла в достаточно сильной степени ионизируется еще в мономерном лактаме; если присутствуют карбонильные группы имида, то ионы металла сразу же фиксируются этими группами, и равновесие реакции смещается в сторону образования иона. Одновременно с этим карбонильные группы поляризуются, и атака их анионом лактама значительно облегчается. Так,



и, следовательно, рассматриваемый процесс описывается общей схемой:



где B^+ — катион щелочного металла; R -алкил или аллил; k_1 — скорость реакции при нуклеофильной атаке карбонильных групп анионами лактама (атака является стадией, определяющей скорость всего процесса); k_{+1} — скорость миграции водорода от иона промежуточного продукта к мономерному лактаму, причем $k_{+1} \gg k_1$.

Понятно, что продукт (VII), содержащий такие же реакционноспособные группы, как и (IV), образующийся ранее, на следующей стадии процесса в свою очередь превращается в продукт конденсации, выходящий из сферы реакции. Рассмотренный процесс характеризуется двумя моментами, резко отличающими его от всех других реакций полимеризации.

1. Внешне реакция идет как обычная «классическая» полимеризация: процесс начинается с инициирования, рост цепи протекает непрерывно с очень высокой скоростью; в течение короткого времени образуется высокомолекулярный полимер, причем коэффициент полимеризации пропорционален конверсии. Взаимодействие между цепями в принципе отсутствует; рост макромолекулярной цепи обусловливается присоединением мономера к ее концам; растущий полимер состоит из тех же структурных звеньев, что и вещество, выделяющееся в ходе реакции.

С другой стороны, ряд особенностей приближает рассматриваемый процесс к поликонденсации. Так, каждая стадия процесса роста представляет собой, строго говоря, самостоятельный завершенный акт, а продукт этой стадии является стабильным соединением, которое может быть выделено. На концах макромолекулярных цепей этого соединения имеются активные группы, обладающие более или менее высокой реакционной способностью, и при прибавлении нового мономера опять инициируется (точнее, возобновляется) реакция роста. Каждая стадия процесса аналогична реакции последовательного присоединения, причем акт обрыва цепи отсутствует. В этом смысле процесс роста цепи при щелочной полимеризации лактамов может быть отнесен к «поликонденсации второго рода», которую описал Магат²⁸.

Сигворт²⁹ подвергает коренному пересмотру основные положения, относящиеся к полимеризации и к поликонденсации, и выдвигает ряд интересных гипотез и предложений в области кинетики этих реакций. Так, *полимеризацией* он предлагает называть процесс, при котором реакция роста происходит по цепному механизму путем радикального или ионного присоединения мономера, а *поликонденсацией* — процесс, представляющий собой совокупность последовательных реакций, причем наличие или отсутствие низкомолекулярных продуктов конденсации (вода, спирт) Сигворт игнорирует. Таким образом, в соответствии с предлагаемой классификацией полиприсоединение с точки зрения кинетики следует относить к поликонденсационному процессу.

Более или менее категоричное отнесение щелочной полимеризации лактамов к первому или ко второму типу этих процессов представляется затруднительным, поскольку феноменологически она может рассматриваться как цепная полимеризация, а в **кинетическом аспекте** — только как поликонденсация. Совершенно очевидно, что при условии $k_1 \gg k_{+1}$ рассматриваемая реакция могла бы быть отнесена к полимеризации и по механизму, однако практически всегда имеет место неравенство $k_1 \ll k_{+1}$, а потому ее можно рассматривать лишь как «квази-полимеризацию» по механизму последовательного присоединения.

2. В процессе обычной ионной полимеризации рост цепи обусловливается взаимодействием элементарных структурных единиц на концах макромолекулярной цепи, представляющих собой ионы, с молекулами мономера. Следовательно, при «классической» ионной полимеризации акты обрыва происходят одновременно на обоих концах цепи. К другому типу относится так называемая «ионная полимеризация без обрыва», описанная Шварцем, при которой наблюдается окрашивание карбаниона. При анионной полимеризации лактамов концевые группы полимера не являются атакующими ионами, а потому «полимеризация без обрыва» в данном случае отсутствует. В принципе процесс роста может быть прерван и вновь инициирован в произвольный момент времени, т. е. на любой стадии.

3. Экспериментальные данные, подтверждающие гипотезу о присоединении лактама

A. Скорость полимеризации α -пирролидона

Мономерный α -пирролидон очищали по методике, описанной выше; в качестве катализатора применяли калиевую соль α -пирролидона (практически прибавляли в реакционную систему металлический калий), в качестве инициатора — *N*-бензоил- α -пирролидон. Реакцию вели в термостате при $30 \pm 0,1^\circ$ при перемешивании²⁵. График процесса полимериза-

ции представлен на рис. 1. В том случае, когда в качестве инициатора используют имидное производное, индукционный период отсутствует, а процесс роста подразделяется на две стадии: первая происходит в гомогенной среде, вторая — в гетерогенной.

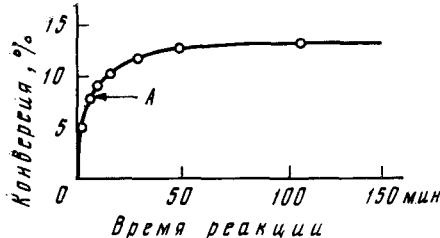


Рис. 1

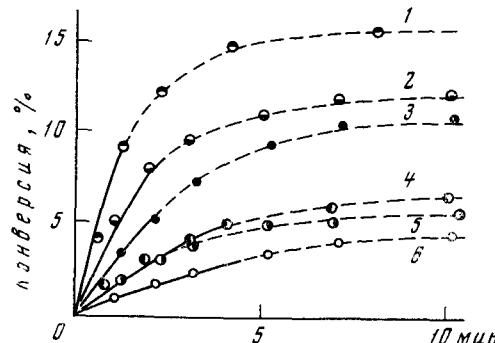


Рис. 2

Рис. 1. Ход щелочной полимеризации α -пирролидона при каталитическом действии натриевой соли α -пирролидона (0,4 мол.%) при 30°. Инициатор N -бензоил- α -пирролидон (0,4 мол.%). A — точка образования белой взвеси

Рис. 2. Ход щелочной полимеризации α -пирролидона при $30 \pm 0,4^\circ$. Сплошные линии относятся к стадии, протекающей в гомогенной среде, пунктирные — в гетерогенной

Кривые	1	2	3	4	5	6
α -Пирролидон	1000	1000	1000	1000	1000	1000
N -Бензоил- α -пирролидон	4	2	2	2	1	1
Калиевая соль α -пирролидона	4	4	2	1	2	1

Первая стадия реакции характеризуется резко поднимающейся кривой конверсии (по форме она даже приближается к прямой) и подчиняется всем известным закономерностям, относящимся к скорости полимеризации. Во второй стадии реакционная система представляет собой

ТАБЛИЦА 1

Продолжительность (мин.) начальной (до образования белой взвеси) стадии щелочной полимеризации
 α -пирролидона
Температура реакции 30°

Концентрация * калиевой соли α -пирролидона	Концентрация * N -бензоил- α -пирролидона		
	0,001	0,002	0,004
0,001	4,0—4,5	3,5—4,0	—
0,002	2,0—2,5	2,0—2,5	2,0—2,5
0,004	1,0—1,5	1,0—1,5	1,0—1,5

* Здесь и дальше концентрация — моль/1 моль мономера.

белую взвесь, и скорость процесса здесь падает до минимума, однако обрыва цепи не происходит и процесс все же продолжается. Реакционная кривая изгибаются на участке смыкания обеих стадий, и в центральной части этого изгиба расположена точка, соответствующая образова-

нию белой взвеси. Условно можно принять, что в этой точке начинается стадия, протекающая в гетерогенной среде.

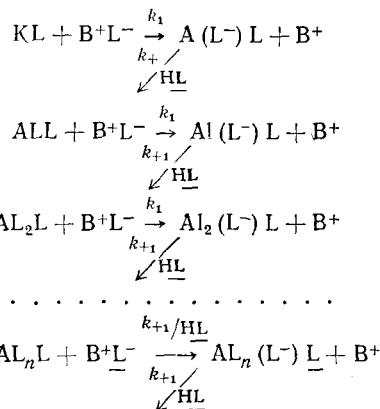
Все экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1—4.

Суммируя экспериментальные данные, автор констатировал следующее. Процесс роста при щелочной полимеризации лактамов протекает по механизму присоединения мономера к концевым группам полимера. Скорость определяется концентрацией инициатора (т. е. концентрацией концевых групп) и катализатора. После того как степень полимеризации достигнет некоторого постоянного значения, полимерный продукт начинает выделяться из реакционной системы, которая становится гете-

ТАБЛИЦА 2

Скорость присоединения полимером бензойльных радикалов при щелочной полимеризации α -пирролидона при 30°. Соотношение α -пирролидон : N-бензойл- α -пирролидон = калиевая соль α -пирролидона = 1000 : 2 : 2

Продолжительность реакции, сек.	Экстинкция, ε при 266 мкк	Выход продуктов Сензоильных радикалов, %
70	0,021	95,2
125	0,007	98,4
190	0,001	99,9
310	0,001	99,9
425	0,001	99,9
6005	0,001	99,9



Здесь k_1 (стадия, определяющая скорость всего процесса) $\ll k_{+1}$; А — ацил- или аллилкарбонил, образуемые, например, бензоильными группами в инициаторе; В — щелочной металл (например калий в виде катализатора); L_n — полимерная цепь, состоящая из n элементарных структурных звеньев, например — ТАБЛИЦА 3
 $-\text{[}-\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{CO}-\text{]}_n-$; L^- — Образование аминогрупп в процессе щелочной
 — анион лактама, например полимеризации α -пирролидона *

ТАБЛИЦА 3

—N(CH₂)_xCO; (L⁻) — ионизированное структурное звено полимера, например

$$-\overbrace{N(CH_2)_xC}^{\text{—}}-\text{O—}; \quad L \text{ — концевое}$$

элементарное звено- $N(CH_2)_xCO$.

α-Пирро- лидон	N-Бензоил- α-пирроли- дон	Калиевая соль пир- ролидона	Коэффи- циент полимери- зации, %	Образова- ние амин-о- груп, %
1000	2,95	25,5	62,8	7,32
1000	1,25	22,7	49,3	7,38
1000	0,575	21,2	38,0	6,71
1000	0,232	21,2	23,7	5,89
1000	0,237	20,9	23,7	5,23
1000	2,000	2,0	8,1	0
1000	1,000	1,0	4,3	0

* Количество генерируемых анионогрупп показывает число макромолекул полимера, образующегося при автокинетической реакции.

Как видно из схемы, образующиеся в равновесных реакциях промежуточные ионы сразу же вступают во взаимодействие с молекулами мономера (с миграцией водорода), превращаясь в макромолекулы ($k_1 \ll k_{+1}$); следовательно, общая концентрация концевых имид-

ных групп (т. е. концентрация полимера) равна начальной концентрации инициатора:

$$\sum_{n=0} [AL_n L] = a_0 + a_1 + a_2 + \dots + a_n + \dots + a_n \dots - a$$

где a_n — концентрация молекул $AL_n L$ в реакционной системе; a — начальная концентрация инициатора.

Поскольку щелочной катализатор регенерируется после каждой стадии реакции, значением концентрации B^+ в промежуточной системе можно пренебречь:

ТАБЛИЦА 4

Конверсия (%) щелочной полимеризации α -пирролидона за 24 часа

Концентрация калиевой соли α -пирролидона	Концентрация N-бензоил- α -пирролидона		
	0,001	0,002	0,004
0,001	4—5	6—7	—
0,002	4—6	7—9	10—12
0,004	5—6	10—11	14—15

$$\sum [B^+ L^-] = b$$

где b — начальная концентрация катализатора.

Таким образом, скорость v выразится следующим уравнением:

$$v = k \sum_{n=0} [AL_n L] \cdot \sum [B^+ L^-] = kab \quad (1)$$

Понятно, что скорость реакции совпадает со скоростью расхода мономера, а потому

$$v = \frac{d \left[\sum_{n=0} [AL_{n+1} L] - \sum_{n=0} [AL_n L] \right]}{dt} = -\frac{d [HL]}{dt} \text{ или } -\frac{d [M]}{dt} \quad (2)$$

где $[HL]$ или $[M]$ — концентрация мономерного лактама.

Из уравнений (1) и (2) имеем

$$-\frac{d [M]}{dt} = kab \quad t = \frac{[M]_0 - [M]}{kab} \quad (3)$$

где $[M]_0$ — начальная концентрация мономера.

Когда все радикалы инициатора участвуют в процессе, т. е., иными словами, когда все полимерные цепи начали расти под действием инициатора, — средний молекулярный вес DP_n продукта выражается уравнением.

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{n=0} [AL_n L]}{a} = \frac{[M]_0 - [M]}{a}, \quad (4)$$

откуда

$$t = \frac{\overline{DP}_n}{kb}$$

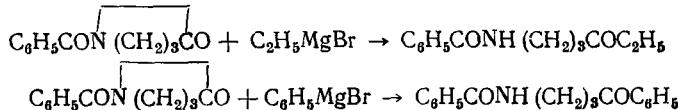
Таким образом, продолжительность начальной (до образования белой взвеси) стадии полимеризации не зависит от концентрации инициатора, но определяется концентрацией катализатора. В частности, при щелочной полимеризации α -пирролидона при 30° точка образования белой взвеси соответствует коэффициенту полимеризации ~ 15 .

Б. Химизм процесса роста

Образование N-ацетилированного «димера»^{26, 30}. Используя описанную выше методику приготовления натриевой соли капролактама, автор настоящей статьи синтезировал N-бензоил- α -пирролидон. При этом в качестве побочного продукта выделилось небольшое количество N-(N'-бензоил- γ -аминобутил)- α -пирролидона. Это же соединение, обладающее высокой инициирующей способностью, можно синтезировать взаимодействием N-бензоил- α -пирролидона с натриевой солью α -пирролидона с последующей нейтрализацией.

Достаточно сильным инициирующим действием обладают N-алкилимидные производные ($-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$), а также соединения которые способны реагировать с мономером или с его натриевой солью, образуя N-алкилимидные производные. Кроме того, N-алкилированные лактамы не только не обладают инициирующей активностью, но и не поддаются щелочной полимеризации.

Известно, что можно использовать магнийорганические соединения вместо щелочных катализаторов²⁶. Автор статьи осуществлял взаимодействие N-бензоил- α -пирролидона с этилмагнийбромидом и с фенилмагнийбромидом и получал соответствующие кетоны:



Таким образом, было установлено, что и щелочная полимеризация лактамов происходит по аналогичному механизму.

При использовании фениллития был получен N-бензоил- γ -аминобутилфенилкетон.

Вода, спирты и другие соединения, содержащие подвижный атом водорода, реагируют с активными концевыми группами полимера; это взаимодействие конкурирует с реакцией роста, а потому при использовании небольших количеств этих соединений полного обрыва цепи не происходит.

Сильные кислоты являются весьма эффективными ингибиторами реакции. Введение слабых кислот дает тот же эффект. Практически в качестве катализаторов используют карбонат (или ацетат) натрия и другие соли слабых кислот. Амины, прибавляемые в небольшом количестве, не оказывают замедляющего действия на процесс роста, однако при высокой температуре они могут быть использованы как регуляторы коэффициента полимеризации.

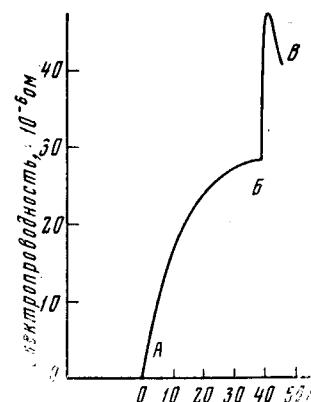
В. Механизм процесса роста Полярность карбонильной группы имида

Автор данной статьи считает, что присутствие щелочного металла усиливает инициирующий эффект и способствует поляризации карбонила в имидной концевой группе растущего полимера, т. е. его ионизации. Как видно из формы кривой, полученной Сэкигути³¹ и приведенной на рис. 3, между карбонилом имидной группы и катализатором имеет место определенное взаимодействие. Пока еще неясно, чем обусловлено повышение электропроводности, наблюдаемое при введении имидного инициатора (обладающего пренебрежимо малой электропроводностью) в смесь мономера с катализатором,— ионизацией имидного карбонила или расщеплением катализатора. Во всяком случае, вполне логично предположение, что ион щелочного металла «связывается» карбонильной группой имида.

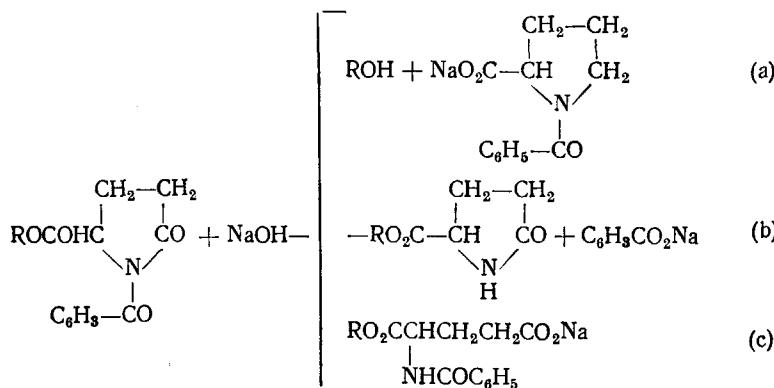
Две карбонильные группы имида

Выше уже сказано, что кинетически процесс роста при щелочной полимеризации лактамов заключается в атаке активных имидных групп анионами растворителя (т. е. анионами лактама) и, следовательно, сходен с гидролизом лактамов. Известно исследование Бэттерби и Робин-

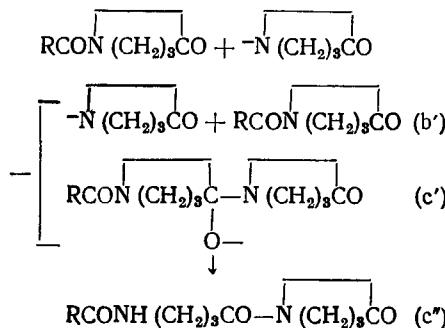
Рис. 3. Изменение электропроводности реакционной системы щелочной полимеризации ϵ -капролактама при 1174° . Реакцию вели в азоте; ϵ -капролактам 3 г; N-ацетилкапролактам 50 мг; натрий 13 мг. A — прибавление натрия, B — прибавление N-ацетилкапролактама, В — образование полимерного блока



сона³², посвященное гидролизу производных α -пирролидона, в котором авторы выдвигают предположение о возможности трех параллельных процессов:

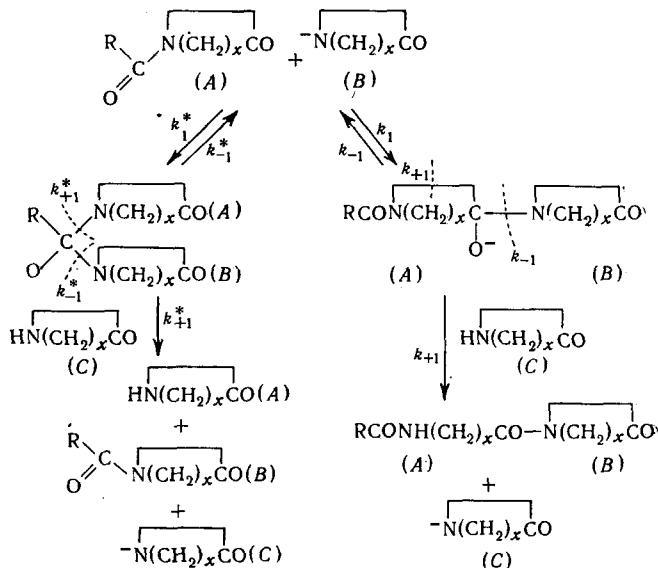


Если вместо N-бензоил- γ -алкоксикарбонил- α -пирролидона использовать N-ацил- α -пирролидон, вместо гидроокиси натрия — натриевую соль α -пирролидона и вместо воды — α -пирролидон, то указанные схемы примут следующий вид:



Следовательно, вместо гидролитического процесса здесь имеет место щелочной лактамолиз.

Очевидно, что реакция, которая соответствовала бы процессу (a), отсутствует, и возможны только реакции (b') и (c'), соответствующие (b) и (c). Если написать эти схемы применительно к лактамам в общем виде, получим



где (A), (B), (C) — лактамные циклы в элементарных линейных звеньях, принимающих участие в реакции; k^* — реакция внециклических карбонильных групп; k — реакция карбонильных групп в цикле.

Значительный интерес представляет вопрос о том, какая из карбонильных групп имида легче подвергается атаке. Способа, который позволил бы непосредственно выяснить это, пока не найдено, и можно лишь предполагать, исходя из пространственного строения, что атаке подвергается карбонил в цикле³³. Себенда с сотр.³⁴ исследовал расщепление различных N-ацилпроизводных ϵ -капролактама под действием гидроокиси натрия и бензиламина и нашел, что в первом случае (гидролиз) разрушение происходит преимущественно вне циклов, причем тенденция эта усиливается по мере удлинения ацильных цепей; во втором случае (аминолиз) расщепляется исключительно лактам. Усиления стерического эффекта не наблюдалось. Во всяком случае, если бы атаке со стороны аниона лактама подвергались внециклические карбонильные группы, то конечный продукт, образующийся только посредством лактамного обмена по типу k^* и имеющий тот же состав, что и отходящее вещество, не оказывал бы на реакционную систему никакого влияния. Таким образом, можно утверждать, что процесс роста осуществляется только посредством атаки внутрициклических карбонильных групп.

Расщепление связи C—N

Проблема сводится к тому, чтобы определить, какая из двух C—N-связей промежуточного иона легче всего поддается расщеплению.

Легко себе представить, что в случае k_{+1}^* и k_{-1}^* , продукты которых идентичны, возможность расщепления как той, так и другой связи C—N можно считать равновероятной. Если же происходят процессы

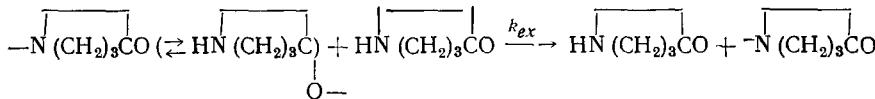
k_{+1} и k_{-1} , то, очевидно, прочность рассматриваемых связей неодинакова. На современном теоретическом уровне вероятность расщепления именно той или иной из этих связей не поддается прямому определению и приходится использовать косвенную методику. Так, при подстановке в формулу (14), показанную ниже, величины, которая характеризует количество мономера, присутствующее в равновесной системе, было найдено, что $k_{-1} : k_{+1} = 1 : 16$. Отсюда следует, что в процессе роста принимает участие только реакция k_{+1} , тогда как влияние других (k_{+1}, k_{-1}, k_{-1}^*) сводится практически к нулю.

Как сказано выше, реакция k_1 является той стадией, которая определяет скорость всего процесса роста, а потому $k_1 < k_{+1}$.

В 1965 г. Леви с сотр.³⁵ опубликовал исследование, посвященное щелочной (при 30°) полимеризации α -пирролидона, инициируемой N-бензоил- α -пирролидоном. Исходя из скорости присоединения полимером бензоильных групп (см. табл. 2), он получил:

$$k_1 = 10 \text{ л/моль·сек.}$$

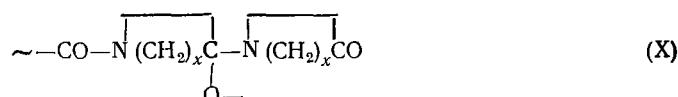
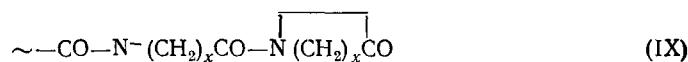
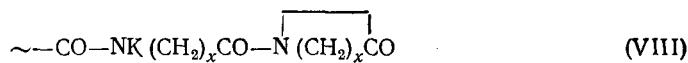
Далее, исследуя изменения спектра ЯМР во время миграционного процесса α -пирролидона (вместо k_{+1}) Леви нашел, что при 30° $k_{ex} (\approx k_{+1}) = 10^5 \text{ л/моль·сек.}$



Таким образом, Леви удалось доказать, что скорость реагирования промежуточного протона гораздо выше скорости определяющей стадии.

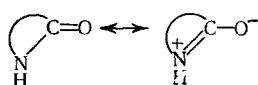
Раскрытие циклов

Основная проблема сводится к определению того, происходит ли раскрытие цикла одновременно с ионной атакой или же здесь имеют место последовательные процессы. Иными словами, является ли в конечном счете промежуточный продукт реакции ионом линейного амида или бициклического (т. е. имидным карбонолат-ионом). Принимая второе предположение как очевидное, автор настоящей статьи подтверждает, что ряд исследователей занимает противоположную позицию. В 1950-х годах автор¹⁷ поддерживал гипотетическую структуру (VIII), в то время как многие исследователи являются сторонниками схемы строения (IX), не предлагая, однако, никаких теоретических обоснований. Исходя из данных, обсуждаемых ниже, автор пересмотрел свою позицию и в настоящее время утверждает, что имеют место последовательные процессы и, следовательно, промежуточным продуктом реакции является бициклический (еще не раскрытый) ион, т. е. имидный карбонолат-ион (X).



Браун с сотр.³⁶ считают, что *цис*-амиды лактамов характеризуются эффектом электронной миграции (т. е. таутомерией). Следовательно,

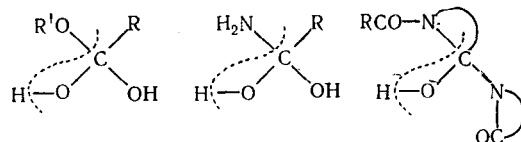
раскрытию циклов предшествует образование промежуточного карбонолат-иона:



Известно, что стадией, определяющей скорость щелочного гидролиза эфиров и амидов, является атака карбонила кислоты гидроксилом, и промежуточный продукт процесса представляет собой карбонолат-ион; после его образования происходит расщепление связи C—O или C—N.

Предположения о том, что атака является определяющей стадией всей реакции и что образуется промежуточный циклический (еще не раскрытый) ион, полностью подтверждаются исследованиями Хэлла с сотр.³⁷; было доказано, в частности, что стабильность и деформация циклов и другие факторы структурного характера совершенно не зависят от скорости гидролитического процесса (и наоборот). Экспериментальные данные, полученные автором настоящей статьи, позволили констатировать, что α -пирролидон, рассматривавшийся ранее как соединение достаточно стабильное, гораздо легче полимеризуется при низкой температуре, чем α -пиперидон или ϵ -капролактам. Несомненно, что такое явление никоим образом не может быть объяснено, если допустить, что промежуточный продукт имеет уже раскрытые циклы.

Другая важнейшая проблема, связанная с процессом раскрытия циклов, состоит в том, чтобы точно установить момент собственно раскрытия цикла; другими словами, необходимо определить, какой акт является предшествующим — «протонизация» промежуточного иона посредством миграции водорода от мономера к молекуле или же само размыкание кольца. Бендер с сотр.³⁸ исследовал щелочной гидролиз эфиров с использованием тяжелого кислорода и доказал, что первоначально происходит «протонизация» карбонолат-иона с образованием молекулярного карбонола и лишь после этого начинается внутримолекулярная миграция водорода, вызывающая разрыв связи C—O с отщеплением спирта. Такой механизм может быть полностью отнесен и к гидролизу амидов. Исходя из сказанного, автор данной статьи считает, что не лишена оснований гипотетическая схема щелочного лактамолиза, согласно которой циклы размыкаются по связи C—N в результате миграции водорода, сопровождающей «протонизацию» имидного карбонолат-иона³⁹:

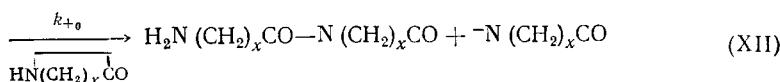
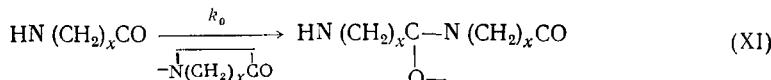


Резюмируя все изложенное, автор статьи предлагает следующий гипотетический механизм реакции роста при щелочной полимеризации лактамов. Определяющей стадией процесса является нуклеофильная атака (k_1) анионами лактама имидных карбонильных групп (IV), представляющих собой активные центры. При атаке образуются промежуточные имидные карбонолат-ионы (V), которые в результате миграции водорода от непрореагировавших молекул мономера превращаются в промежуточный продукт — карбонол (V); далее происходит внутримолекулярная миграция водорода, в результате которой цикл размыкается с образованием (VII). Такой процесс представляет собой разновидность сольволиза, сходную с гидролизом; автор данной статьи называет его «щелочным лактамолизом».

IV. КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВСЕХ СТАДИЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

А. Лактамолиз лактама. Инициирование цепи

Справедливость утверждения о лактамолизе циклоамидных групп подтверждается, во-первых, способностью α -пирролидона полимеризоваться в отсутствие инициатора (см. табл. 3) и, во-вторых, способностью ϵ -капролактама к высокотемпературной полимеризации. Практически молекулярный вес полимера, образующегося по схеме:



можно определить титрованием концевых аминогрупп. Иначе говоря, акт инициирования имеет гораздо более высокую энергию активации, чем реакция роста, протекающая через имидные группы, которые обладают очень высокой реакционноспособностью. Следовательно, самостоятельное инициирование щелочной полимеризации ϵ -капролактама при высокой температуре объясняется тем, что фактический акт инициирования принимается за реакцию роста. Отсюда понятна возможность снизить температуру полимеризации в том случае, когда прибавляют инициатор.

Вопрос о том, какой из двух процессов, k_0 или k_{+0} , является определяющей стадией, не может быть решен на основании только кинетических представлений. Автор настоящей статьи пытался выяснить его, основываясь на изменении электрического сопротивления⁷.

На рис. 4 представлены графики изменения электросопротивления реакционной системы щелочной полимеризации ϵ -капролактама при 117°. Для достижения температуры плавления мономера требуется ~ 10 мин. За этот период сопротивление системы постепенно возрастает, достигая $1,0 \times 10^{-6}$ ом. Затем оно продолжает увеличиваться, однако настолько незначительно (на $0,15 \times 10^{-6}$ ом), что этим можно пренебречь (рис. 4 участок (I) кривой 1).

Далее, по истечении 140 мин. в систему вводят 1,9 мол.-% натриевой соли капролактама, в результате чего кривая сопротивления резко поднимается, и менее чем за 1 мин. электросопротивление достигает значения $1,40 \times 10^{-6}$ см. Затем начинается постепенная стабилизация и по-

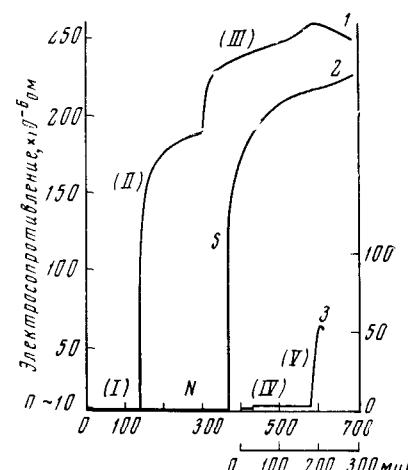


Рис. 4. Изменение электрического сопротивления реакционной системы щелочной полимеризации ϵ -капролактама при 117°. Участки кривых 1, 2, 3: (I) — ϵ -капролактам, (II) — смесь капролактама с натриевой солью капролактама, (III) — система: капролактам + натриевая соль капролактама + триэтиленгликоль; (IV) — капролактам + имид; (V) — капролактам + имид + натриевая соль капролактама; S — капролактам + триэтиленгликоль + натриевая соль капролактама; N — капролактам + + триэтиленгликоль

истечении 150 мин. сопротивление системы практически уже не меняется, составляя $1,88 \times 10^{-6}$ ом (рис. 4, участок (II) кривой 1).

При добавлении в систему триэтиленгликоля сопротивление резко возрастает и через 20 мин. достигает значения 235×10^{-6} ом (рис. 4, участок (III) кривой 1); затем оно продолжает повышаться со скоростью 6×10^{-6} ом/час. Как видно из участка (IV) кривой 3, при введении в

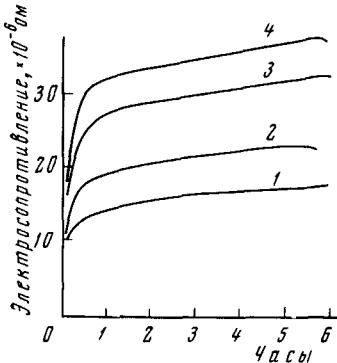


Рис. 5. Инициатор — триэтиленгликоль (1,5 мол.-%). Температура 117°. Полимеризуется ϵ -капролактамом. Катализатор: 1 — 1%, 2 — 2%, 3 — 3%, 4 — 4%

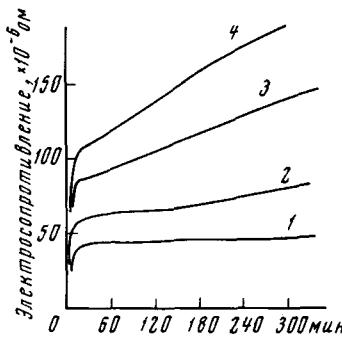


Рис. 6. Катализатор: 7 мол.-%-ная натриевая соль капролактама, температура: 1 — 141°, 2 — 157°, 3 — 169°, 4 — 177°

расплавленный ϵ -капролактам амино- или имидопроизводных, например N-ацетил- ϵ -капролактама, электросопротивление меняется совершенно незначительно. В то же время, если в расплав смеси ϵ -капролактама с N-ацетил- ϵ -капролактамом (сопротивление которого примерно за три часа стабилизируется на значении $2,1 \times 10^{-6}$ ом) прибавить натриевую соль ϵ -капролактама, то кривая электрического сопротивления пойдет вниз настолько круто, что приблизится к вертикали. По истечении ~ 7 мин. электросопротивление системы достигнет своего максимального значения 54×10^{-6} ом и именно в этой точке начнется выделение полимерного продукта. Затем кривая снова пойдет вниз.

Приведенные на графиках экспериментальные данные позволяют утверждать, что щелочная полимеризация лактамов характеризуется следующими моментами: 1) акт инициирования происходит и отсутствие инициатора; рост цепи идет медленно; 2) соединения, участвующие в реакции (содержащие активные центры) образуются в четко выраженной временной последовательности; 3) градиент прямолинейно поднимающегося участка кривой электросопротивления пропорционален концентрации лактамата в системе.

Анализ этих выводов показывает, что повышение прямолинейного участка кривой электросопротивления обусловливается увеличением ионизации вследствие взаимодействия имидного карбонила с лактаматом щелочного металла; таким образом подтверждается предположение, которое излагалось при рассмотрении механизма лактамолиза. Очевидно далее, что в каждой макромолекулярной цепи содержится по одной активной имидной группе, и в процессе реакции роста каждая молекула однократно регенерируется на каждой стадии этого процесса, а потому числовые величины, показывающие общее количество «инициированных» молекул и активных имидных групп в реакционной системе, совпадают. Следовательно, медленное увеличение диэлектрических свойств

системы является показателем образования активных имидных центров — точно в таком же медленном темпе. Понятно, наконец, что, поскольку k_0 представляет собой определяющую стадию инициирования, а $k_0 > k_{+0}$, то именно стадией k_0 обуславливается индукционный период при щелочной полимеризации в отсутствие инициатора.

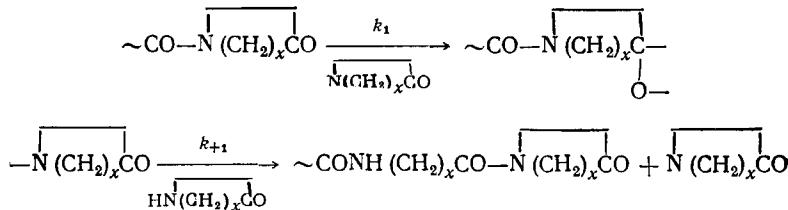
Используя зависимость градиента прямолинейных участков кривых на рис. 6 от температуры, автор вычислил значение энергии активации инициирования и получил:

$$E = 56 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Отсюда очевидно, что инициирование полимеризации возможно только в достаточно жестких технологических условиях.

Рост цен

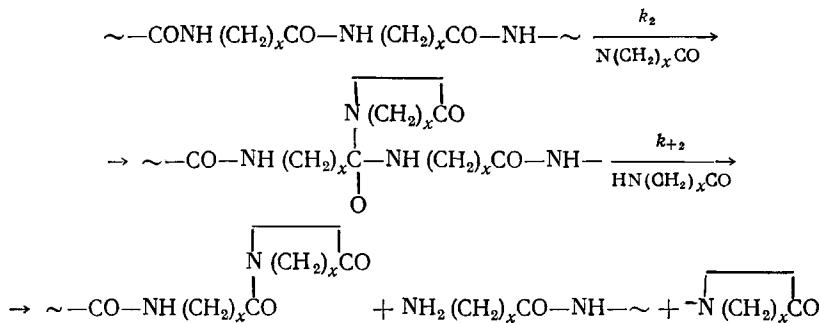
Как сказано выше, механизм процесса роста состоит в лактамолизе имидных групп:



В предыдущих разделах статьи такая кинетическая схема была рассмотрена достаточно подробно.

Снижение коэффициента полимеризации

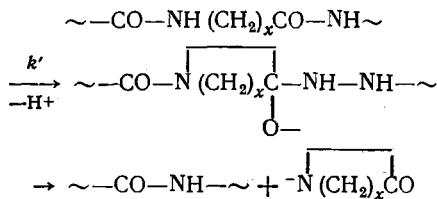
Деполимеризация (обрыв макромолекулярных цепей) описывается следующей общей схемой:



Гриль¹² показал, что если в процессе «скоростной» полимеризации образуется низкомолекулярный полимер, то в конечном счете — через молекулярное равновесие — это приводит к снижению коэффициента полимеризации конечного высокомолекулярного продукта. Исходя из того, что в данном случае возрастает число как активных имидных групп, так и молекул, можно отметить сходство рассматриваемого процесса с актом инициирования. Если же объяснять его с точки зрения линейного амида (*транс*-амида), участвующего в реакции, то можно предположить, что деполимеризация происходит примерно с таким же или даже с большим трудом, чем инициирование.

Побочные процессы при лактамолизе

Основные положения относительно реакций, описываемых схемами



излагались выше, в частности, значения k_+ представлены в табл. 5 (обозначены k_{+i}).

ТАБЛИЦА 5

Характеристики лактамолиза в процессе щелочной полимеризации лактамов *

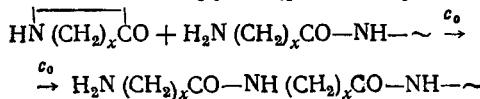
	Скорость определяющей стадии	Донор атома водорода	Скорость нейтрализации	Поведение мономера	Поведение полимера	Тип реакции
I	k_0	Циклич. амид	k_{-0} k_{+0}	0 —	0 0	Инициирование
		Линей-ный амид	k'_{-0} k'_{+0}	+	0	Деполимеризация
						Инициирование и деполимеризация
II	k_1	Циклич. амид.	k_{-1} k_{+1}	0 —	0 0	Рост цепи
		Линей-ный амид	k'_{-1} k'_{+1}	+	0	Деполимеризация
				0	0	Рост цепи и деполимеризация
III	k_2	Циклич. амид	k_{-2} k_{+2}	0 —	0 0	Рост и разрыв макромолекулярных цепей
		Линей-ный амид	k'_{-2} k'_{+2}	+	0	Деполимеризация
				0	+	Рост, деполимеризация и разрыв полимерных цепей

0 — без изменений, + — генерирование молекулы или цепи, — — исчезновение молекулы или цепи, I — циклический амид, атака анионом лактама, II — имид, атака анионом лактама, III — линейный амид, атака анионом лактама.

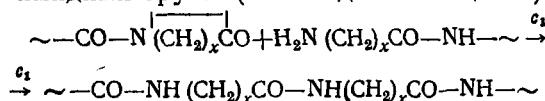
Б. Аминолиз лактамов

Аналогично лактамолизу, аминолиз происходит за счет взаимодействия активных групп с аминогруппами; возможны три схемы процесса:

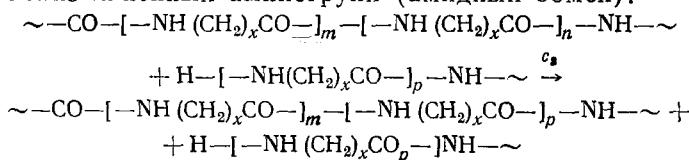
а. Аминолиз циклоамидных групп (рост макромолекулы):



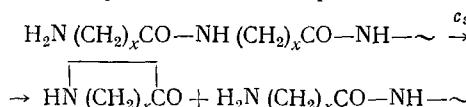
б. Аминолиз имидных групп (взаимодействие цепей):



в. Аминолиз линейных аминогрупп (амидный обмен):



Понятно, что возможны и внутримолекулярные реакции; в этом случае образуются циклические олигомерные или полимерные амиды. В качестве частного случая можно привести взаимодействие концевой аминогруппы со смежной группой первичного амида, вызывающее деполимеризацию. Процесс противоположен реакции c_0 :



В том случае, когда элементарные линейные звенья полимера отличаются исключительно сильной склонностью к циклизации, особенно при высокой температуре, указанный процесс приобретает практическую ценность.

в. Образование равновесной системы в процессе щелочной полимеризации ϵ -капролактама

В табл. 6 приведены основные характеристики аминолиза циклоамидных, имидных и линейных амидных групп.

За первичную принимается та амидная группа, которая расположена ближе к концевой аминогруппе молекулы полимера. Если лактамолиз происходит в присутствии катализатора, то аминолиз представляет собой некатализитический процесс. Вообще, $k_i > c_j$ ($i = j$ или $i \neq j$). Исходя из реакционной способности имидных групп, очевидно, что $k_1 > k_0$ и $k_1 > k_2$. Одно из обоснований этих неравенств заключается в том, что как только при высокой температуре без инициатора инициируется цепь, сразу же начинается очень быстрая полимеризация, завершающаяся образованием высокополимерного продукта.

ТАБЛИЦА 6

Характеристики аминолиза в процессе щелочной полимеризации лактамов *

Тип амидной группы	Тип амина	Скорость реакции	Поведение мономера	Поведение полимера	Тип реакции
Циклический амид	c_0	—	0	Рост цепи	
		0	—	Взаимодействие полимерных цепей	
	Концевые аминогруппы полимера				
Линейный амид	c_2	0	0	Амидный обмен	
	c_3	+	0	Деполимеризация	

* + — образование молекулы или цепи, — — исчезновение молекулы или цепи, 0 — без изменений.

Предполагается, что между полярностью карбонильных групп циклического и линейного амидов существует некоторое различие. Действительно, известно, что свойства водородного атома *цис*- и *транс*-амида групп не одинаковы*. Учитывая, однако, что основная стадия лактамолиза — атака карбонила анионом — определяется только степенью поляризации карбонила и не зависит от раскрытия цикла **, можно условно допустить, что такое различие в реакционной способности циклических и линейных амидных групп, которое вызывалось бы структурными факторами, отсутствует. Тогда в первом приближении получим:

$$k_0 \approx k_2$$

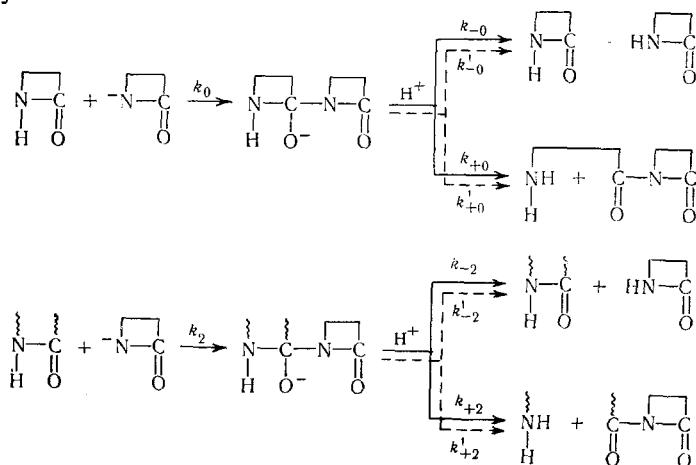
Проблема соотношения прямых (k_{+0} , k'_{+0} , k_{+2} , k'_{+2}) и обратных (k_{-0} , k'_{-0} , k_{-2} , k'_{-2}) реакций в процессе миграции водорода и последующего расщепления имидной C—N-связи во многом еще не ясна. Вместе с тем накопленный фактический материал позволяет утверждать, что это соотношение не зависит от природы донора мигрирующего водородного атома и, следовательно,

$$k_{-1}/k_{+1} = k'_{-1}/k'_{+1} \quad (5)$$

По той же причине

$$k_{-0}/k_{+0} = k'_{-0}/k'_{+0}, \quad k_{-2}/k_{+2} = k'_{-2}/k'_{+2} \quad (5')$$

По своей стабильности линейные (с раскрытым циклом) и циклические структурные звенья ϵ -капролактама в известной степени отличаются друг от друга, причем расхождение это объясняется только структурными факторами. Действительно, по мере повышения температуры возможность существования циклической структуры становится несколько более вероятной, чем линейной; здесь вступают в силу чисто количественные факторы. Вместе с тем можно утверждать, что различие в молекуле ϵ -капролактама гораздо меньше, чем в элементарных звеньях 5-, 6-членных и 9-, 10- и 11-членных лактамов. Так, при 220—270°, т. е. в условиях, обычных для высокотемпературной полимеризации, обе эти структуры присутствуют в соотношении, которое практически приближается к постоянному.



* Автор исходит из того, что все амидные группы 5-членных лактамов и значительная часть 7-членных имеют *цис*-конфигурацию, а большинство линейных амидных групп — *транс*-конфигурацию.

** В противном случае конфигурация элементарного линейного звена оказывала бы на реакционную способность амида непосредственное влияние.

Известно, что в Σ -капролактаме отсутствуют как факторы, вызывающие деформационное напряжение в циклах (изменение угла атомных связей), так и факторы, которые препятствовали бы раскрытию циклов (или, напротив, вызывали бы циклизацию). Следовательно, если пре-небречь влиянием конфигурации линейных единиц на расщепление элементарных цепных амидных групп, то можно получить следующие выражения:

$$k_{-0}/k_{+0} = k'_{-0}/k'_{+0} \approx k_{-2}/k_{+2} = k'_{-2}/k'_{+2} \quad (6)$$

*Равновесие мономер — полимер*³⁸

Активные центры (функциональные имидные группы) в процессе щелочной полимеризации образуются в результате реакции инициирования ($k_1 \rightarrow k_{+1}$) и разрыва полимерных цепей ($k_2 \rightarrow k_{+2}$); скорости v_0 и v_2 этих процессов описываются соответственно уравнениями (7) и (8):

$$v_0 = \frac{k_0 k_{+0}}{k_{-0} + k_{+0}} [M] [M^-] \quad (7)$$

$$v_2 = \frac{k_2 k_{+2}}{k_{-2} + k_{+2}} ([M]_0 - [M]) [M^-] \quad (8)$$

Исходя из этого и принимая [на основании (6)], что

$$k_0 k_{+0}/(k_{-0} + k_{+0}) \approx k_2 k_{+2}/(k_{-2} + k_{+2}),$$

получаем

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_0 + v_2 = \frac{k_0 k_{+0}}{k_{-0} + k_{+0}} \cdot [M]_0 [M^-] \quad (9)$$

откуда

$$[P] = \frac{k_0 k_{+0}}{k_{-0} + k_{+0}} [M]_0 [M^-] t \quad (10)$$

где $[M]$ — концентрация мономерного лактама; $[M^-]$ — концентрация анионов лактама (или щелочного катализатора); $[M]_0$ — начальная концентрация мономера (следовательно, разность $[M]_0 - [M]$ равна концентрации линейных амидных групп; $[P]$ — концентрация полимера (или образовавшихся в ходе процесса активных имидных групп).

Количество мономера в ходе основного процесса определяется двумя реакциями: роста ($k_1 \rightarrow k_{+1}$) и разложения полимера ($k_1 \rightarrow k'_{-1}$). Скорость v_{+1} первой из этих реакций, которую можно также рассматривать как расход мономера, описывается следующим уравнением:

$$v_{+1} = \frac{k_1 k_{+1}}{k_{-1} + k_{+1}} ([M]/[M]_0) [P] [M^-] \quad (11)$$

Аналогично этому, скорость v_{-1} деполимеризации, которую можно определить как регенерацию мономера, выражается уравнением

$$v_{-1} = \frac{k_1 k'_{-1}}{k'_{-1} + k_{+1}} \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} [P] [M^-] \quad (12)$$

Следовательно, учитывая зависимости (5) и (5'), можно представить скорость расхода мономера в следующей форме:

$$\frac{d[M]}{dt} = v_{+1} - v_{-1} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_{+1}} \frac{[P] [M^-]}{[M]_0} \{k_{+1} [M] - k_{-1} ([M]_0 - [M])\} \quad (13)$$

При равновесии мономер — полимер справедливо равенство $-d[M]/dt = 0$; если в этом случае выразить концентрацию мономера через

$[M]_\infty$, то

$$k_{+1}[M]_\infty - k_{-1}([M]_0 - [M]_\infty) = 0$$

$$[M]_\infty = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{+1}} [M]_0 \quad (14)$$

Подстановка значения $[M]_0$, вычисленного по формуле (14), в уравнение (13) и замена значения $[P]$ в соответствии с уравнением (10) дают следующие выражения:

$$\frac{d[M]}{[M] - [M]_\infty} = \frac{k_0 k_1 k_{+0}}{k_{-0} + k_{+0}} \cdot [M^-]^2 t dt$$

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[M] - [M]_\infty} = \frac{k_0 k_1 k_{+0}}{2(k_{-0} + k_{+0})} [M^-]^2 t^2 \quad (15)$$

Построение графика зависимости значений $\lg([M]_0 - [M]_\infty)/([M] - [M]_\infty)$ от квадрата времени показывает, что зависимость эта является линейной. Эту закономерность экспериментально доказал еще Вихтерле¹⁶.

На современном этапе исследований равновесной системы мономер — полимер одна из важных проблем состоит в том, что реакция роста происходит с участием концевых активных (имидных) групп, тогда как деполимеризация происходит статистически (суммарно) в произвольных линейных звеньях макромолекулярной цепи. Можно спорить о применимости предложенного Вихтерле механизма «ввода и вывода» к реакции роста, однако для объяснения деполимеризационного процесса эта гипотеза, по-видимому, совершенно непригодна. Очевидно, кроме того, что зависимость, описываемая формулой (15), не относится к таким процессам (например полимеризация 5- и 6-членных лактамов), для которых характерна интенсивная деполимеризация по концевым группам (реакция c_3), протекающая по аминолитическому механизму.

Равновесие между макромолекулярными цепями²⁷

Число макромолекул определяется, как известно, реакциями инициирования $k_0 \rightarrow k_{+1}$, а также $k_0 \rightarrow k'_{+1}$, разрыва полимерных цепей ($k_2 \rightarrow k_{+2}$, а также $k_0 \rightarrow k_{+2}$) и соединения цепей (c_1), причем если первый и второй процессы приводят к образованию цепей, то третий — к их исчезновению. В постполимеризационный период сравнительная интенсивность первых и последнего процессов начинает невелироваться и образуется равновесная система.

При полимеризации в отсутствие инициатора числа амино- и имидных групп, взаимодействие которых обусловливает соединение макромолекулярных цепей, равны; кроме того, они равны числу цепей. Следовательно, скорость исчезновения полимерных цепей описывается уравнением

$$-\frac{d[P]}{dt} = -c_1 [P]^2 \quad (16)$$

Принимая, что $k_0 k_{+0} / (k_{-0} + k_{+0}) \approx k_2 k_{+2} (k_{-2} + k_{+2})$ и исходя из аналогии с формулой (9), получаем уравнение скорости образования полимера:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_{+2}}{k_{-2} + k_{+2}} [M]_0 [M^-] \quad (17)$$

Следовательно, в условиях равновесия

$$\frac{k_2 k_{+2}}{k_{-2} + k_{+2}} [M]_0 [M^-] - c_1 [P]^2 = 0$$

$$\frac{[M]_0}{[P]} (\simeq DP) = \left\{ \frac{c_1 (k_{-2} + k_{+2})}{k_2 k_{+2}} \frac{[M]_0}{[M^-]} \right\}^{1/2} \quad (18)$$

В случае высокотемпературной полимеризации в присутствии инициатора равновесие между макромолекулярными цепями описывается уравнением

$$\frac{[M]_0}{\{[P] ([P] - [I])\}^{1/2}} = \left\{ \frac{c_1 (k_{-2} + k_{+2})}{k_2 k_{+2}} \frac{[M]_0}{[M^-]} \right\}^{1/2} \quad (19)$$

где $[I]$ — концентрация инициатора.

График этой зависимости представлен на рис. 7. Закономерность, описываемую уравнением (18), обнаружили еще в 1958 г. Вихтерле⁴⁰ и Краличек⁴¹; несколько позднее Гриль и Шааф⁴² вывели аналогичную формулу.

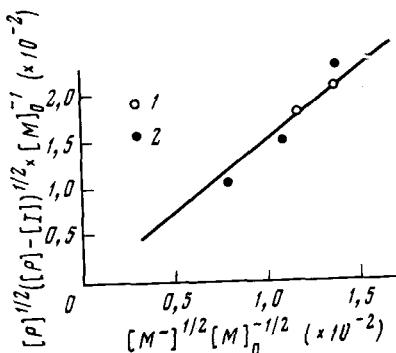


Рис. 7. Зависимость скорости генерирования аминогрупп от начальной концентрации катализатора при щелочной полимеризации ε-капролактама при 209°. 1 — в отсутствие инициатора, 2 — в присутствии N-бензоил-α-пирролидона. Продолжительность реакции 72 часа

Процесс имидного обмена, не оказывающий влияния на числа молекул мономера и полимера, в этом разделе не рассматривается. С точки зрения автора настоящей статьи, сочетание рассмотренного механизма с процессом обмена линейных амидов представляет собой обычную высокотемпературную щелочную полимеризацию лактамов.

V. ПРИМЕНЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ СПОСОБЫ ЩЕЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

1. Полимеризация гетероциклических лактамов

Количество опубликованных работ в этом направлении совершенно незначительно, и удовлетворительных результатов пока не получено. Автору настоящей статьи удалось осуществить реакцию, однако высокополимерного продукта он не получил.

A. Полимеризация циклического этиленоксипропионамида³³

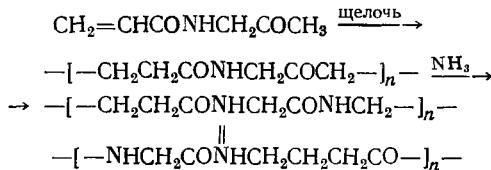
Запатентованный Неем³ способ низкотемпературной щелочной полимеризации морфолона был, как известно, впоследствии отвергнут²¹. Автор настоящей статьи синтезировал по способу Фарберова⁴³ циклический этиленоксипропионамид и осуществил его щелочную (с прибавлением имида) полимеризацию при 120°, однако высокополимерного

продукта получить не удалось (реакционная система приобрела окраску). Можно предположить, что это было вызвано двумя основными причинами: ингибирующим действием гидроксильных групп, образующихся при разбавлении под действием щелочного катализатора, и вторичной реакцией двойных связей с амидными группами:



Б. Полимеризация циклических диамидов (дилактамов)

Известна гидролитическая полимеризация дикетопиеразина при высоком давлении, однако щелочная полимеризация веществ такого типа либо крайне затруднительна, либо вообще невозможна. Сообщалось также о том, что β -аланилглицин поддается полимеризации в водной среде⁴⁴, однако его щелочная полимеризация пока не удавалась ввиду высокоплавкости и плохой растворимости. Сэкигути⁴⁵ осуществил реакцию Шмидта с циклогексан-1,3-дионом (для синтеза циклического γ -аминобутироглицила) и получил циклический амид триметиленмалновой кислоты, однако циклический диамид (продукт конденсации аминокислоты) получен не был. Наконец, в 1966 г. на международном симпозиуме по ВМС сообщалось⁴⁶, что при взаимодействии продукта щелочной миграционной полимеризации N-ацетонилакриламида с гидразокислотой образуется высокомолекулярное соединение, содержащее линейные структурные звенья, которые соответствуют продукту полимеризации (с раскрытием циклов) циклического γ -аминобутироглицила. Общая схема процесса такова:



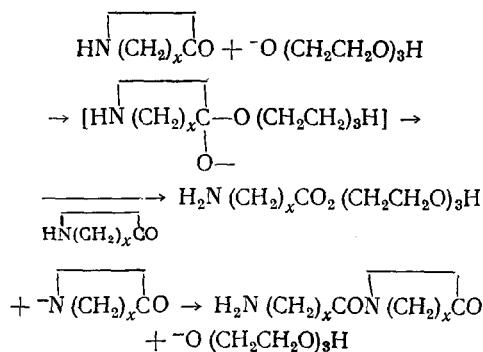
Необходимо отметить, что побочные процессы с образованием полимеров акрилового и β -аланинового рядов в этом случае неизбежны.

2. Инициирование полимеризации спиртовым гидроксилом

Еще в 1959 г. Вихтерле с сотр.⁴⁷ указал, что спирты способны инициировать щелочную полимеризацию лактамов, а в 1963 г. Мермауд⁴⁸ применил триэтиленгликоль (тример этиленгликоля) в качестве сокатализатора и получил продукт с очень высоким коэффициентом полимеризации.

Автор настоящей статьи осуществил цикл экспериментов для изучения кинетики акта инициирования действием спиртов (точнее, спиртового гидроксила). Основные результаты представлены на рис. 8 и 9. Как видно из графиков, триэтиленгликоль, в отличие от имидов, не способен самостоятельно инициировать полимеризацию и выступает только как промотор инициирования. Для исследования его поведения определяли степень этерификации эквимолярной смеси ϵ -капролактама с триэтиленгликолем и с натриевой солью ϵ -капролактама при 177° (метод анализа — титрование аминогрупп). Результаты эксперимента приведены в табл. 7. Суммируя полученные данные и учитывая форму участка III кривой 1 на рис. 4, можно утверждать, что инициирование под действием спиртового гидроксила вызывается имидными группами, ко-

торые образуются в результате этерификации (декиклизации) молекул лактама:



Кинетическая схема поясняется следующим образом. Основность иона триэтиленгликоля значительно выше, чем иона лактама. Молекула эфира аминокапроновой кислоты, образующаяся при размыкании цикла

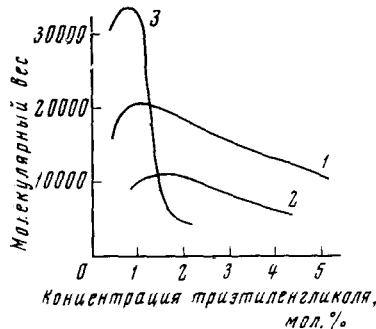


Рис. 8. Зависимость молекулярного веса продукта щелочной полимеризации ϵ -капролактама от количества инициатора (триэтиленгликоль). Температура реакции 180°. Продолжительность 6 часов. Катализатор: 1 — 1%, 2 — 2%, 3 — 0,5%

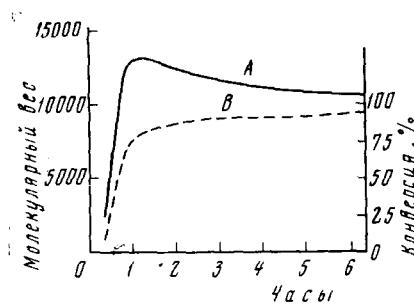


Рис. 9. Зависимость конверсии при щелочной полимеризации ϵ -капролактама от времени. Концентрация катализатора (смесь капролактама с на-триевой солью капролактама), 1,97 мол. %. Концентрация триэтиленгликоля 2,23 мол. %. Температура реакции 180°. A — молекулярный вес, B — конверсия, %

(этерификация) в молекуле лактама, вступает во взаимодействие с ионом лактама, это в свою очередь приводит к образованию имидного соединения, которое и инициирует полимеризацию. Справедливость такой схемы подтверждается, в частности, тем, что триэтиленгликоловый диэфир ϵ -фталимидкапроновой кислоты, синтезированный в качестве модельного вещества, обладает не меньшей инициирующей способностью, чем триэтиленгликоль (предполагается, что инициирующая активность фталимидных групп ниже, чем эфирных). Способность сложных эфиров, начиная с лактона, инициировать щелочную полимеризацию известна достаточно давно. Аналогия их с триэтиленгликолем, выражающаяся в довольно медленном течении процесса и обязательном индукционном периоде, легко объясняется на основе предложенной кинетической схемы.

Особенный интерес представляет тот факт, что спирты, которые до настоящего времени рассматривались в основном как ингибиторы полимеризации, являются вместе с тем и ее инициаторами. Известно лишь

несколько спиртов, способных инициировать щелочную полимеризацию, идущую при комнатной или пониженной температуре. Мермауд сообщил об инициирующей активности триэтиленгликоля, указав при этом, чтоmono- и диэтиленгликоли не являются инициаторами.

Автор данной статьи экспериментально установил, что монометиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, тетраэтиленгликоль и полиэтиленгликоль обладают такой же инициирующей способностью, что и триэтиленгликоль; несколько уступают ему диэтиленгликоль, *n*-октанол, тетрадеканол,

ТАБЛИЦА 7

Степень этерификации
эквимолярной смеси
ε-капролактама
с триэтиленгликолем
и с натриевой солью
ε-капролактама при 177°

Продолжительность нагревания, мин	Степень этерификации, %
0	13,0
15	17,3
60	34,3
75	44,3

втор- и трет.-бутиловые спирты. Этиленгликоль инициирует полимеризацию даже в небольшом количестве, тогда как метанол, этанол, глицерин, C_4 —, C_5 —, C_6 —, C_{10} — и более высокие диолы, а также диэфиры моно-, ди- и триэтиленгликолов совершенно не проявляют инициирующей активности. В обычных условиях низшие спирты и этиленгликоль не инициируют полимеризацию, однако при повышении концентрации катализатора до такого значения, когда число гидроксильных групп примерно удваивается (т. е. когда водородные атомы при кислороде полностью связываются цепями), их инициирующая активность начинает проявляться.

Из сказанного очевидно, что акт инициирования цепи щелочной полимеризации не является специфическим процессом, характерным только для триэтиленгликоля, а подчиняется тем же закономерностям, что и остальные реакции.

А. Зависимость инициирующей способности гидроксила от его кислотности

Предполагают, что зависимость инициирующей активности спиртового гидроксила от природы алкила обусловливается влиянием кислотности гидроксила. Ниже рассматриваются четыре процесса, в которых этот фактор играет ту или иную роль.

Стадия этерификации

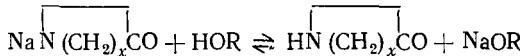
Чем выше кислотность спиртового гидроксила (чем слабее выражена основность алcoxсиона), тем быстрее протекает эта стадия. По мере повышения кислотности равновесие между мономерным лактамом и гидроксилом смещается в сторону образования **алкоголята**. На практике даже достаточно большой разброс значений кислотности гидроксила у большинства спиртов вызывает лишь незначительное изменение инициирующей способности и, по-видимому, не оказывает непосредственно влияния на ход этерификации. Так, автор настоящей статьи использовал вместо триэтиленгликоля этиленгликоль и осуществил измерения, аналогичные описанным в табл. 7. Было установлено, что скорость образования аминогрупп заметно не изменилась.

Стадия образования имида

Известно, что по мере усиления электроотрицательности алcoxси-радикала превращение эфир — имид становится все более затруднительным. В частности, чем меньше концентрация ионов лактама и больше концентрация ионов алкоголята, тем труднее идет имидирование.

Равновесие нейтрализации

Известно, что при реакции образуется следующая равновесная система:



При высокой кислотности гидроксила концентрация гидрокси-анионов возрастает, что, по-видимому, можно рассматривать как фактор, способствующий этерификации (выше говорилось, что практически значение имеет не только концентрация, но и основность ионов), однако именно поэтому начинает снижаться концентрация катализатора (т. е. ионов лактама), и стадии имидирования и роста резко затрудняются. Обычно концентрация ионов лактама в реакционной системе ниже начальной концентрации катализатора, поскольку на стадии имидирования происходит регенерация аллокси-ионов. Автор данной статьи склонен рассматривать это как основную причину ингибирующего влияния кислотности гидроксила на инициирующую и катализитическую активность спиртов.

Расщепление амидных групп

Известно, что реакционноспособность имидных групп гораздо выше, чем амидных, причем в наибольшей степени это относится к соединениям, содержащим способный мигрировать атом водорода. Если основность образовавшейся имидной группы выше, чем основность аллокси-иона, то эта группа вновь этерифицируется. Вообще высокая кислотность спиртового гидроксила способствует смещению равновесия нейтрализации в сторону образования алкоголята, в результате чего имидирование затрудняется, а образующиеся имидные группы легко расщепляются. В том случае, когда количество катализатора увеличивают, поддерживая постоянную концентрацию свободных ионов лактама выше некоторого уровня,— влияние равновесной системы сводится к минимуму и процесс протекает обычным путем.

Для точного определения зависимости инициирующей и катализитической способности спиртов от кислотности гидроксила автор статьи вычислял (по методике, предложенной Сашэ⁴⁹⁾ значение этого показателя для некоторых гликолей. Результаты приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

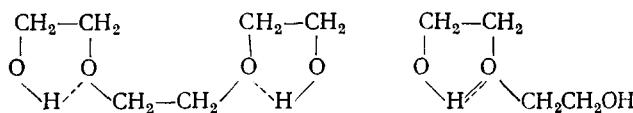
Кислотность гидроксила некоторых гликолей и их производных

Монометиловый эфир		
этиленгликоля	$4,6 \times 10^{-15}$	
Триэтиленгликоль	$5,0 \times 10^{-15}$	(обе гидроксильные группы)
Диэтиленгликоль	$6,5 \times 10^{-15}$	(предположительно, обе группы)
Этиленгликоль	$7,9 \times 10^{-15}$	(только первая группа)
α -Пирролидон	$1,4 \times 10^{-15}$	

Величины, приведенные в табл. 8, несколько превышают значения, получаемые по способу разности электропотенциалов (для этиленгликоля, например, этот способ дает $6,0 \times 10^{-15}$), однако последовательность величин полностью сохраняется, и при использовании одного и того же способа такое расхождение не препятствует выводам теоретического характера.

Исходя из этих данных, автор статьи приходит к выводу, что вопрос о том, является ли кислотность спиртового гидроксила единственным фактором, непосредственно определяющим катализитическую (инициирующую) активность, остается пока открытым.

Особый интерес представляет то, что при использовании триэтиленгликоля, моноэтилового эфира этиленгликоля и аналогичных соединений гидроксильные группы связываются внутримолекулярными водородными связями, тогда как в случае этилен- или диэтиленгликоля гидроксил существует в свободном виде.



Данные, приведенные в табл. 8, вычислены для водных растворов гликолов, а потому в них не учитывался эффект внутримолекулярных водородных связей. Практически же в мономерном лактаме имеются такие связи и, следовательно, можно предположить, что кислотность триэтиленгликоля и моноэтилового эфира этиленгликоля под их влиянием несколько снижается и приближается к кислотности лактама. Если такая гипотеза справедлива, то предел каталитической (инициирующей) активности спиртового гидроксила находится в непосредственной близости от величины кислотности лактама.

Б. Двухстадийная полимеризация⁷

Некоторые примеры двухстадийной полимеризации приведены в табл. 9. Эксперименты осуществлялись при 177° в герметизированной трубке; через 30 мин. трубку открывали и продолжали процесс уже в атмосфере воздуха. В качестве инициатора использовали этанол.

ТАБЛИЦА 9

Двухстадийная щелочная полимеризация ϵ -капролактама

Натриевая соль ϵ -капролактама, мол. %	Этанол, мол. %	Общая продолжительность реакции, час.	Конверсия, %	Характеристическая вязкость
5,2	7,2	6	65,2	0,46
5,8	4	6	57,3	—
3,4	5,1	7,5		полимеризуется

Очевидно, что значение экспериментов заключается в доказательстве того, что полимеризация может быть инициирована этанолом; теоретическая ценность этого вывода весьма велика. По-видимому, подбор соответствующих условий реакции позволит достичь и более удовлетворительных практических результатов.

3. Щелочная полимеризация лактамов в присутствии триэтилалюминия

В 1962 г. японская фирма Тоё Рён запатентовала способ некатализический полимеризации лактамов в присутствии триэтилалюминия⁵⁰. Позднее была опубликована работа Тани и Кономи⁵¹, которые исследовали влияние изомеров триэтилалюминия на каталитическую (щелочную) полимеризацию лактамов. Блейн и автор настоящей статьи⁵² изучали возможность улучшения показателей полимеризации, инициированной спиртом, путем удаления несвязанных гидроксильных групп, для чего вводили (в постполимеризационный период) триэтилалюминий. Эксперименты показали, что наряду с повышением конверсии значительные изменения претерпевает и коэффициент полимеризации, в связи с чем

ТАБЛИЦА 10²Щелочная полимеризация лактамов с использованием триэтилалюминия
в качестве сокатализатора

Мономер	Катализатор, мол. %	T *, мол. %	Температура, °C	Время, час.	Конверсия, %	$\eta_{\text{лог}}^{**}$	M. v. ***
ε-Капролактам	натриевая соль капролактама, 2,2	2,5	177	5	96,9	Hр****	—
	То же 2,3	2,5	177	6	98,1	Hр	—
	» 2,0	1,2	177	0,5	48,6	260	51100
	<i>трет</i> -Бутилат натрия 0,5	0,5	177	2	74,0	1000	150000
»	калий 4,0	1,0	177	3	98,5	Hр	—
	литий 3,0	1,0	177	3	83,2	Hр	—
Каприлолактам	<i>трет</i> -Бутилат натрия, 2,0	1,0	177	6	—	Hр	—
Лаурилолактам	То же 2,0	1,0	177	6	27	—	—
	» 1,0	1,0	177	7,5	57	332	—
	натриевая соль капролактама, 2,1	1,5	140	6	85,6	430	110000
Капролактам	То же 1,8	1,5	140	1,5	11,5	120	28400
	натрий, 3,0	1,0	140	7,5	83	375	—
»	<i>трет</i> -Бутилат натрия, 2,0	1,5	123	24	3,5	—	—
	натриевая соль капролактама в присутствии <i>трет</i> -бутанола (8,5)	2,0	177	3	74,5	210	35600
	» 2,0	1,2	177	5,5	95,6	Hр	—
	То же 2,0	2,5	177	5,5	—	—	—

* Триэтилалюминий.

** Логарифмическая вязкость (мл·г⁻¹) в *m*-крезоле.

*** Определяли осмометрическим способом.

**** Нерастворим.

было решено провести щелочную полимеризацию в отсутствие спирта с использованием изомеров триэтилалюминия. Удалось доказать, что в отсутствие инициатора эти изомеры оказывают самостоятельное промоториющее действие на ход щелочной полимеризации лактамов, причем продукт в этом случае имеет очень высокий коэффициент полимеризации. Некоторые экспериментальные данные приведены в табл. 10 и 11.

Высокополимерные лактамы, представленные в табл. 11, обладают настолько большой твердостью, что не поддаются измельчению в обычных мельницах. Совокупность некоторых характеристик послужила даже основой для предположений о разветвленной или трехмерной структуре этих соединений, и только растворимость их в кипящем *m*-крезоле опровергла такие предположения. Неясным остается лишь вопрос о присутствии группировки N—Al—N, причем в очень небольшом количестве.

Постольку, поскольку действие спиртовых инициаторов не сводит активность триэтилалюминия к нулю, присутствие их не препятствует течению реакции. Как говорилось выше, имидные инициаторы определяют число образующихся макромолекулярных цепей, и потому можно считать, что в рассматриваемой реакции они функционируют в качестве регуляторов коэффициента полимеризации. Ряд практических примеров, в частности работы японских исследователей Тани и Кономи, подтверждает это положение.

ТАБЛИЦА II

Термостойкость поликапролактамов

А. Образцы

№ образца	Инициатор или сокатализатор полимеризации	Температура полимеризации, °C	Время полимериз., час.	M.в.
1	N-Ацетилкапролактам	177	6	—
2	Триэтиленгликоль	177	6	6800 *
3	Триэтилалюминий	177	35 мин.	48000 **
4	То же	140	6	35000 **
5	»	177	2	150000 **
6	»	177	2	150000 **

* Определяли вискозиметрически.

** Определяли осмометрически.

Б. Термостойкость образцов

№ образца	Время, необходимое для указанной потери веса (%) * час *			Скорость разложения, %/час
	5	50	95	
1		40 мин.	3	21,7
2	0	9	12	14,5
3	0	16,5	45	2,1
4		8	21	4,6
5	3	32	120	0,8
6	2	85 **	—	0,5

* Потеря веса составила 45 %.

** Образец № 6 нагревали после удаления катализатора; остальные образцы — без предварительной обработки.

Рассматриваемым способом автор статьи осуществлял гомополимеризацию капролактама и лауриллактама, а также сополимеризацию этих мономеров с ϵ -капролактамом. Характеристики полученных гомополимеров были вполне удовлетворительными. Сополимеры имели аморфную структуру; в том случае, когда соотношение компонентов в исходной смеси приближалось к 50:50, сополимеры даже при обычной температуре были совершенно прозрачными. При анализе промышленной эффективности рассматриваемых поликапролактамов следует учитывать, что технологически возможно формовать их непосредственно в ходе полимеризации лактамов. Перспективность этих полимерных материалов основана на благоприятной совокупности их основных физико-химических характеристик. Так, высокий молекулярный вес и исключительно удачные механические свойства сочетаются в них с незначительной степенью разложения остатками катализатора и высокой термостойкостью (120—200°); следовательно, практически незначительны и явления усадочно-деформационного характера при охлаждении готовых блоков. Кроме того, отсутствие «самонагрева», характерного для экзотермических процессов, исключает тепловую деформацию и кавитацию изделий. Наконец, большое значение имеет и полная прозрачность сополимеров.

Один из наиболее существенных недостатков способа заключается в том, что пузырьки газа, образующиеся при реакции триэтилалюминия, остаются в массе полимера. Однако и это явление легко устраняется применением следующих режимов: в начальный период реакцию ведут при температуре не выше 100—140°, предотвращая увеличение вязкости,

и лишь после того, как основная масса пузырьков будет удалена, повышают температуру до 140—200°.

В настоящее время механизм исследуемого процесса во многом еще не ясен, и ряд частностей, нуждается в объяснении. Можно считать доказанными следующие положения.

1. Необходимым условием является присутствие щелочного катализатора; вносить его можно как перед введением триэтилалюминия, так и после него.

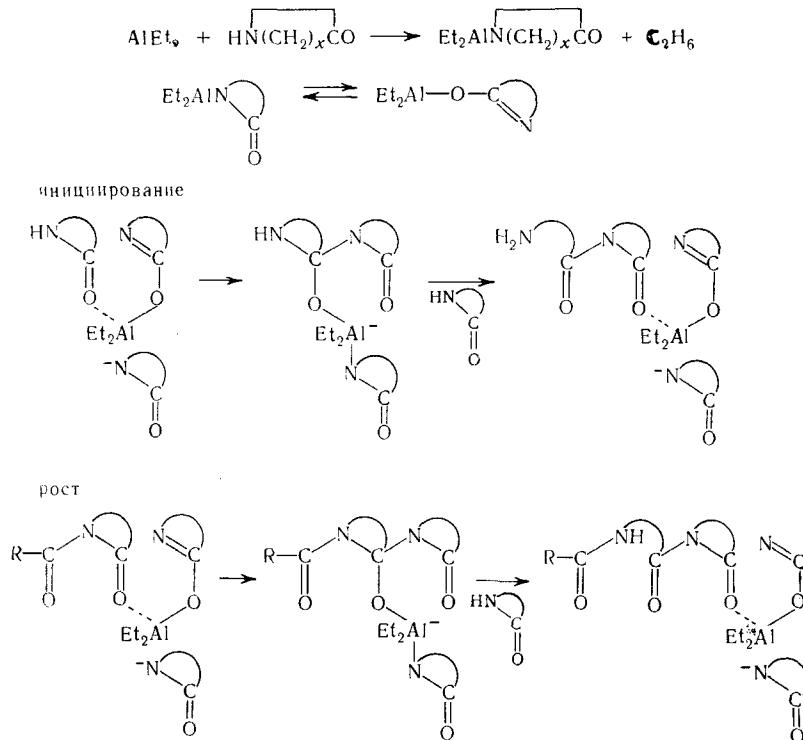
2. Алкилпроизводные цинка и свинца не являются катализаторами рассматриваемого процесса.

3. Вторичный и третичный бутиловые, а также аналогичные им спирты с низкой кислотностью не препятствуют реакции; вопрос о степени воздействия их производных на акт инициирования остается открытым.

4. В результате взаимодействия триэтилалюминия с лактамом или с лактаматом щелочного металла образуются пузырьки газа, по-видимому, этана или этилена.

5. Высокий коэффициент полимеризации продукта свидетельствует о том, что реакция обрыва цепи сводится к минимуму.

Совокупность этих положений позволяет выдвинуть гипотезу, согласно которой триэтилалюминий вступает во взаимодействие с лактамом с образованием производного лактама; последнее, по-видимому, принимает участие в процессе щелочной полимеризации по следующей предполагаемой схеме:



Автор данной статьи еще раз подчеркивает, что предлагаемая схема не выходит еще из сферы гипотез и нуждается в экспериментальных доказательствах. Если допустить, что образовавшийся координационный комплекс алюминия препятствует сближению иона щелочного металла

с карбонилом и, блокируя имидную группу, предотвращает вторичную реакцию (с участием активных имидных групп), то высокий коэффициент полимеризации продукта найдет свое объяснение.

VI. УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИКЛОВ

Экспериментально доказано, что 5- и 6-членные циклы являются наиболее стабильными: так, α -пирролидон и α -пиперидон не поддаются термополимеризации; неизвестно и о гомополимеризации γ -бутиrolактона. С другой стороны, опубликован ряд сообщений о щелочной полимеризации α -пирролидона и α -пиперидона, о катионной полимеризации тетрагидрофурана и диоксолана и о сополимеризации γ -бутиrolактона. Таким образом, вопрос о стабильности пяти- и шестичленных циклов нуждается в некотором пересмотре с учетом новейших экспериментальных данных.

Вообще понятие «стабильность» можно подразделить на две категории: легкость получения и устойчивость к дальнейшим превращениям. Анализ поведения 5- и 6-членных циклов на основе такой градации позволяет констатировать, что при высокой температуре для них сохраняется только стабильность первой категории (легкость образования), тогда как устойчивость к размыканию они проявляют отнюдь не всегда. Факторы, обусловливающие более легкое, сравнительно с другими, образование 5- и 6-членных циклов, общеизвестны (например отсутствие деформации валентных углов) и не нуждаются в пояснениях. Устойчивость 5- и 6-членных колец к размыканию не зависит от физических свойств циклического соединения и должна рассматриваться в связи с реакционной способностью функциональных групп. Так, в случае лактамов определяющую роль играют амидные группы (а также активные имидные группы промежуточного продукта). Очевидно, что число членов цикла определяет конфигурацию (*цик*- или *транс*-) амидной группы и в этом смысле связано с реакционноспособностью, однако оно не является определяющим фактором.

Известно, что соотношение компонентов равновесной системы линейный полимер — циклический мономер, образующейся в ходе полимеризации ϵ -капролактама, по мере повышения температуры смещается в сторону мономера. Здесь проявляется общая закономерность, состоящая в том, что при понижении температуры равновесие (при полимеризации циклов) имеет тенденцию к смещению в сторону образования линейного полимера. Необходимость высокой температуры при щелочной полимеризации ϵ -капролактама в отсутствие инициатора объясняется только потребностью в достаточной энергии активации, ибо для процесса роста высокая температура не является необходимой, а с точки зрения равновесия даже нежелательна.

Неспособность ϵ -капролактама к щелочной полимеризации при высокой температуре объясняется отнюдь не отсутствием промежуточного соединения (реакция k_1), а тем, что кольца последнего не раскрываются (исключена стадия k_{+1}) из-за сильной склонности мономерных цепей к циклизации и, следовательно, основным процессом становится обратная (k_{-1}) реакция. Резюмируя сказанное, можно утверждать, что эффективная полимеризация 5- и 6-членных циклов возможна при соблюдении следующих условий: а) во избежание циклизации, температура должна быть по возможности низкой; б) катализатор (и сокатализатор) должны обладать максимальной активностью при невысокой температуре; в) растворитель подбирается с таким расчетом, чтобы предотвратить высаживание мономера и полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Joyce, D. M. Ritter, Шведск. пат. 99037 (1940); 2251519 (1941).
2. W. O. Ney и др., Ам. пат. 2638463 (1953).
3. W. O. Ney и др., Angew. Chem., **74**, 523 (1962).
4. R. Graif и др., Angew. Chem., **74**, 523 (1962).
5. J. Kralicek, J. Sebenda, Чешск. пат. 102, 488 (1962).
6. H. Sekiguchi, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1827.
7. H. Blain, Thèse présentée à l'Univ. de Paris, 1966.
8. O. Wichterle, Makromol. Chem., **35**, 174 (1959).
9. O. Wichterle et al., Fortsch. Hoch. Polym. Forsch., **2**, 578 (1961).
10. T. Sebenda, Доклад на международном симпозиуме по высокомолекулярным соединениям (Киото, 1966).
11. D. Heikens, Makromol. Chem., **18/19**, 62 (1956).
12. W. Griebl, Faserforsch. Textiltechn., **7**, 207 (1956).
13. S. Chrzcizowicz и др., Makromol. Chem., **68**, 135 (1961).
14. A. S. Shpital'nyi, Zh. Oshch. Khim., **31**, 1037 (1961).
15. A. S. Shpital'nyi и др., Там же, **29**, 1258 (1959); **32**, 617 (1959).
16. O. Wichterle, Faserforsch. Textiltech., **6**, 237 (1955); O. Wichterle и др., Chem. Listy, **49**, 1298 (1955).
17. Мурахаси и др., Доклад на симпозиуме по волокнистым материалам, Осака, 1956.
18. R. E. Noble, Theses Colorado Univ., 1956; Dissertation Abstr., **17**, 2823 (1957).
19. W. R. Nummy и др., Abst. 133rd Meeting Amer. Chem. Soc., San Francisco, USA, **1958**, 22R.
20. J. Kralicek, J. Sebenda, Chem. Listy, **52**, 758 (1958); Collection Czech. Chem. Commun., **23**, 766 (1958).
21. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6404 (1958).
22. S. Schaf, Faserforsch. Textiltechn., **10**, 224 (1959).
23. Саотомэ, Коре Караку Дзасси, **65**, 402 (1962).
24. N. Yoda, A. Miyake, J. Polymer Sci., **43**, 117 (1960).
25. H. Sekiguchi, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1831.
26. G. Champetier, H. Sekiguchi, С. г., **249**, 108 (1959).
27. G. Champetier, H. Sekiguchi, J. Polymer Sci., **48**, 309 (1960).
28. E. Bauer, M. Magat, J. Chim. Phys., **47**, 841 (1950).
29. P. Sigwalt (готовится к печати).
30. Мурахаси, Сэкигутти и др., Доклад на X ежегодном съезде Японского химического об-ва (Токио, 1957).
31. Сэкигутти (Готовится к печати).
32. A. R. Battersby, J. C. Robinson, J. Chem. Soc., **1956**, 2076; **1955**, 259.
33. G. Peinisch, Faserforsch. Textiltechn., **13**, 549 (1962).
34. J. Sebenda и др., Collection Czech. chem. Commun., **28**, 2731 (1963).
35. M. Lexy и др., Polymer Letters, **3**, 601 (1965).
36. H. C. Brown и др., J. Am. Chem. Soc., **76**, 467 (1954).
37. H. K. Hall и др., Там же, **80**, 6420 (1958).
38. M. L. Bender, Там же, **78**, 1626, (1951).
39. H. Sekiguchi, J. Polymer Sci., Part. A, **1**, 1627 (1963).
40. O. Wichterle и др., Chem. Listy, **52**, 2075 (1958).
41. J. Kralicek, J. Sebenda, J. Polymer Sci., **30**, 493 (1958).
42. W. Griebl, S. Schaf, Makromol. Chem. **32**, 170 (1959).
43. М. И. Фарберов и др., ДАН, **99**, 793 (1954).
44. H. Sekiguchi, С. г., **256**, 4012 (1963).
45. H. Sekiguchi, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 691.
46. Сэкигутти и др., Доклад на международном симпозиуме по высокомолекулярным соединениям (Токио, 1966).
47. P. Gefelin, E. Sittler, O. Wichterle, Coll. Czech. Chem. Commun., **24**, 3287 (1959).
48. G. Mermoud, Symp. International de la Chimie Macromoléculaire, 1963, Paris; Rhôdiacéta: Франц. пат. 1326546 (1963).
49. P. Souchay, R. Schaal, Bull. Soc. chim. France, **1950**, 819.
50. Японск. пат. 13794 (1962).
51. H. Tani, T. Konomi, J. Polymer Sci., Part. A-1, **4**, 301 (1966).
52. R. Blain, H. Sekiguchi, С. г., **261**, 3414 (1965).