

УДК 541.64:66.095.264

Преобразования капролактама в присутствии микробного полисахарида ксантана

А.В. Губина, Н.В. Козак, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий, Г.В. Дударенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследованы особенности взаимодействия в системе “ксантан – капролактама” при различных температурах методами пиролизической масс-спектрометрии и эксклюзионной хроматографии. Впервые получены олиго- и поликапроамид в присутствии натрийсодержащего полисахарида ксантана. По результатам проведенных исследований установлено, что в присутствии натрийсодержащего полисахарида ксантана при температуре 150 °С капролактама полимеризуется с образованием олигокапроамида, который характеризуется среднемолекулярной массой 2000 Да и поликапроамида с максимальной молекулярной массой 10000 Да.

Ключевые слова: капролактама, ксантан, полиамид, пиролизическая масс-спектрометрия.

Введение.

Материалы на основе полиамидов нашли широкое применение в различных областях машиностроения, текстильной, медицинской, пищевой промышленности. Одним из наиболее часто используемых полиамидов является поликапроамид – полимер на основе лактама ϵ -аминокапроновой кислоты. Как известно, лимитирующим фактором при полимеризации капролактама является раскрытие лактамного цикла с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты, способной к полимеризации [1–3]. Для ускорения этого этапа, как правило, используют катализаторы. В частности, при полимеризации по анионному механизму в качестве катализаторов могут выступать соли аминов, гидрокси- и аминокислоты, минеральные кислоты, щелочные металлы, их соли и гидроксиды – вещества, способствующие раскрытию цикла капролактама, температура полимеризации при этом может варьироваться от 150 до 280 °С [2, 3]. Причем, при повышении температуры количество остаточного мономера увеличивается. Таким образом, актуальным является поиск таких активаторов, которые могли бы эффективно снижать температуру проведения полимеризации капролактама. Исходя из полученных ранее данных о влиянии ксантана на химические превращения капролактама при повышенных температурах [4], можно предположить, что натрийсодержащий полисахарид ксантан может выступать эффективным активатором полимеризации капролактама. Данная статья посвящена исследованию особенностей взаимодействия в системе «ксантан-капролактама». Согласно анализу литературных данных (по нашим сведениям) это первое использование ксантана в качестве активатора

полимеризации капролактама.

Экспериментальная часть.

Реагенты.

Микробный внеклеточный полисахарид ксантан (Snork, Китай) общей формулы $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$. Установленная молекулярная масса $\approx 1.500.000$ Да. Содержание остатков пировиноградной кислоты 4,4 %, содержание ионов натрия 2,35 %.

ϵ -капролактама (Merck), $T_{пл.} = 60$ °С.

Композиция (смесь) капролактама – ксантан при соотношении компонентов 23/77 мас. ч. капролактама к ксантану.

Композицию подвергали гомогенизации при н.у. Реакцию проводили при температуре 150 °С в течение 30 мин.

Растворимые в диметилформамиде (ДМФА) продукты реакции выделяли в аппарате Сокслета в течение 8 ч. При этом следует отметить, что ксантан не растворяется в ДМФА.

Методы исследования.

Исследование полимерных образцов методом пиролизической масс-спектрометрии осуществляли с помощью установки, которая состояла из масс-спектрометра МХ–1321 (Россия), способного фиксировать компоненты газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000, и ячейки для линейно запрограммированного пиролиза в области температур 25–400 °С. Образец вакуумировали в ячейке при давлении $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 30 мин при температуре 25 °С. Такое же давление поддерживали во время эксперимента. Скорость нагрева составляла 6 ± 1 °С/мин. Энергия

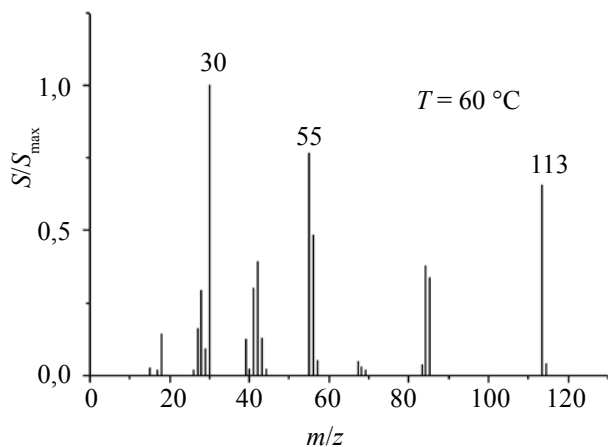


Рис. 1. Масс-спектр продуктов пиролизической деструкции капролактама

ионизации в камере масс-спектрометра 70 эВ. Значение интенсивности выделения для каждого летучего фрагмента рассчитывали как площадь интегральной кривой под соответствующими пиками масс-спектров.

Исследование молекулярно-массовых характеристик (ММ и ММР) компонентов систем проводили на жидкостном хроматографе IC-8800 “Du Pont” (США), с бимодальными колонками «Zorbax» PSM-100 и 1000, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10^2 – 10^6 . Наполнителем выступал силикагель фирмы «ZORBAX» в виде идеально сферических гранул размером 5–6 микрон. В качестве элюента использовали ДМФА.

Результаты исследования и их обсуждение.

Для выявления химических превращений капролактама в присутствии ксантана было проведено исследование влияния повышенной температуры на состав композиции ксантан-ε-капролактама методами пиролизической масс-спектрометрии и эксклюзионной хроматографии. Полученные данные для термически

обработанной композиции (композиция-2) сравнивали с результатами исследования исходной смеси (композиция 1) и ее компонентов.

В таблице приведены интенсивности ионного тока продуктов пиролизической деструкции ксантана, капролактама, а также композиции 1 и композиции 2. Из приведенных данных видно, что деструкции капролактама отвечает один пик ионного тока с максимумом при температуре 60 °С. Деструкции ксантана отвечает пик ионного тока с максимумом при температуре 260 °С. Этот пик присутствует и на термограммах композиции 1, и композиции 2. Существенная разница наблюдается в температурном интервале до 100 °С.

Для композиции 1 наблюдается выраженный максимум ионного тока при температуре 90 °С, который можно связать с капролактамом. Сдвиг начала пиролизического разложения капролактама в композиции 1 по сравнению с чистым капролактамом можно объяснить влиянием интенсивных физических взаимодействий капролактама с полисахаридной матрицей в системе (например, образованием водородных связей).

Для композиции-2 в температурном интервале 80–150 °С наблюдается только слабый ионный ток и отсутствие интенсивного ионного тока в этом интервале может свидетельствовать о произошедших химических превращениях в системе.

Состав ионного тока в рассматриваемых температурных границах, указывает на сохранение ионных фрагментов, характерных для ксантана, как в масс-спектрах композиции 1, так и композиции 2 (рис. 2), тогда как ионные фрагменты, характерные для капролактама (рис. 1), сохраняются только в масс-спектрах композиции-1.

Действительно, из масс-спектра капролактама на рис. 1 видно, что основными компонентами ионного тока капролактама являются фрагменты с m/z 30, 55 и 113. Учитывая, что молекулярная масса капролактама составляет 113, массовый фрагмент 113 в приведенном

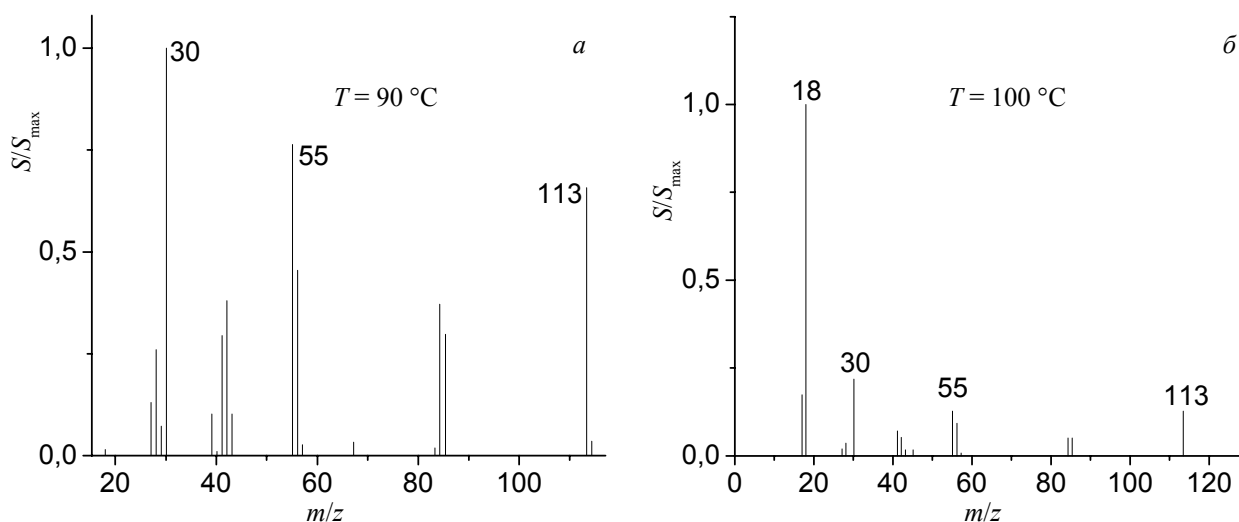


Рис. 2. Масс-спектры продуктов пиролизической деструкции: а – композиции 1; б – композиции 2

Таблица. Температурная зависимость максимальных значений ионного тока для исследуемых систем и исходных реагентов

Система	Ксантан	Капролактam	Композиция-1	Композиция-2
$T, ^\circ\text{C}$	Интенсивность ионного тока, отн. ед.			
60	-	50641	-	-
80–100	-	-	60	14
100–150	-	-	1434	13
250–260	607	-	238	286

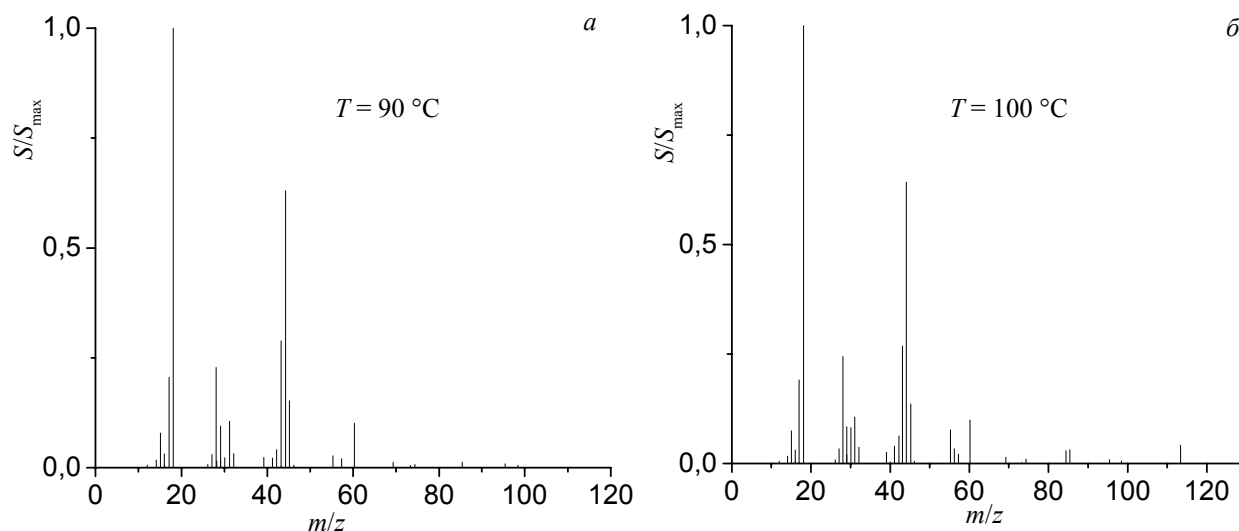


Рис. 3. Масс-спектры продуктов пиролитической деструкции: *a* – композиции 1; *б* – композиции 2

масс-спектре можно назвать молекулярным ионом капролактама, а фрагменты с m/z 30 и 55 отнести к CH_2NH_2 и CH_2CHCO соответственно.

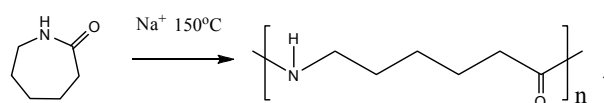
Такие же фрагменты преобладают в масс-спектре продуктов пиролитической деструкции композиции 1 (рис. 2*a*), в то время как их вклад в масс-спектре композиции 2, (рис. 2*б*) незначителен [5].

Фрагменты, образующиеся при пиролитической деструкции при температуре 260 °C практически идентичны для обеих композиций (рис. 3).

Преобладающими массовыми фрагментами являются фрагменты с m/z 18 и 44, которые соответствуют воде и углекислому газу. Наличие обоих этих фрагментов характерно для деструкции полисахаридов, а также и полиамида [5].

Кроме того, из данных таблицы видно, что интенсивность ионного тока для композиции-2 при данной температуре выше, чем для композиции-1, что свидетельствует о появлении нового компонента системы, который подвергается пиролитической деструкции в данном интервале температур.

Согласно приведенным данным таким компонентом может быть поликапроамид, образующийся по схеме:



Молекулярно-массовую характеристику полу-

ченного вещества исследовали методом эксклюзионной хроматографии. На рис. 4 приведена хроматограмма продуктов, экстрагированных из композиции 2 в ДМФА. Учитывая нерастворимость ксантана в ДМФА, а также отсутствие химического взаимодействия между полисахаридом и капролактамом, молекулярно-массовые характеристики продукта позволяют отнести его к смеси олиго- и поликапроамидов с $M_w=2000$ Да и максимальной $M=10000$ Да.

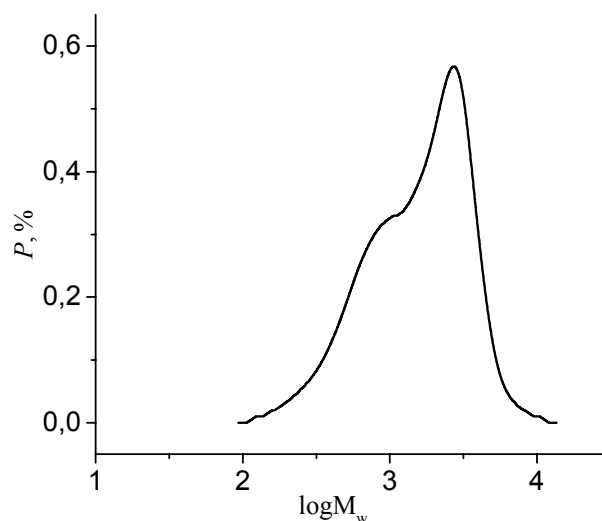


Рис. 4. ММР продуктов полимеризации капролактама

Таким образом в присутствии натрийсодержащего полисахарида ксантана были получены олигомер с M_w 2000 Да и полимер с максимальной M порядка 10000 Да. Достаточно низкую M полученного капроамида можно объяснить непродолжительностью процесса галогенизации в течение 30 мин. при температуре 150 °С, однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Выводы.

Впервые получены олиго- и поликапроамид в

присутствии натрийсодержащего полисахарида ксантана. По результатам проведенных исследований установлено, что в присутствии натрийсодержащего полисахарида ксантана при температуре 150 °С капролактамы полимеризуются с образованием олигокапроамида, который характеризуется среднemasсовой молекулярной массой 2000 Да и поликапроамида с максимальной молекулярной массой 10000 Да.

Литература

1. Общие представления о полимерах, под ред. проф. В.П. Шибалева, Москва. -2003
2. Российский химический журнал (Ж. Рос. Хим. Обва им. Д.И. Менделеева). – 2006. - 1, № 3. - С. 54-58.
3. Сёренсон У., Кембел Т. Препаративные методы в химии полимеров. - М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963.
4. Hubina A., Kozak N., Fomenko A., Lysenkov E., Klepko V. // Xanthan-based polyelectrolyte systems. - Polysolvat-9, 11 – 14 September. Kyiv, 2012. E-book of abstracts.
5. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато масс-спектрометрия. – Москва: Химия, 1984. – С. 210.

Поступила в редакцию 12 марта 2013 г.

Перетворення капролактаму за наявності мікробного полісахариду ксантану

А.В. Губіна, Н.В. Козак, Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький, Г.В. Дударенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено особливості взаємодії в системі “ксантан-капролактаму” за різних температур методами піролітичної мас-спектрометрії та ексклюзивної хроматографії. Вперше отримано оліго- та поліаміди за наявності натрійвмісного полісахариду ксантану. За результатами проведених досліджень встановлено, що за наявності ксантану за температури 150 °С капролактаму полімеризується з утворенням олігокапроаміду, який характеризується середньомасовою молекулярною масою 2000 Да і полікапроаміду з максимальною молекулярною масою 10000 Да.

Ключові слова: капролактаму, ксантан, поліамід, піролітична мас-спектрометрія.

Transformations of caprolactam in the presence of microbial polysaccharide xanthan

A.V. Hubina, N.V. Kozak, T.V. Dmitrieva, V.I. Bortnitsky, H.V. Dudarenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

This paper concerns investigation of transformations of caprolactam in the presence of microbial polysaccharide xanthan via methods of pyrolytic mass-spectrometry and exclusion chromatography. There were confirmed that sodium-containing polysaccharide xanthan promotes formation of oligo- and polycaprolactam under the temperature of 150 °C. The results of exclusion chromatography showed that weight-average molecular weight of oligocaprolactam values 2000 Dalton while obtained polyamide is characterised by the maximum molecular weight of 10000 Dalton.

Keywords: caprolactam, xanthan, polyamide, pyrolytic mass-spectrometry.