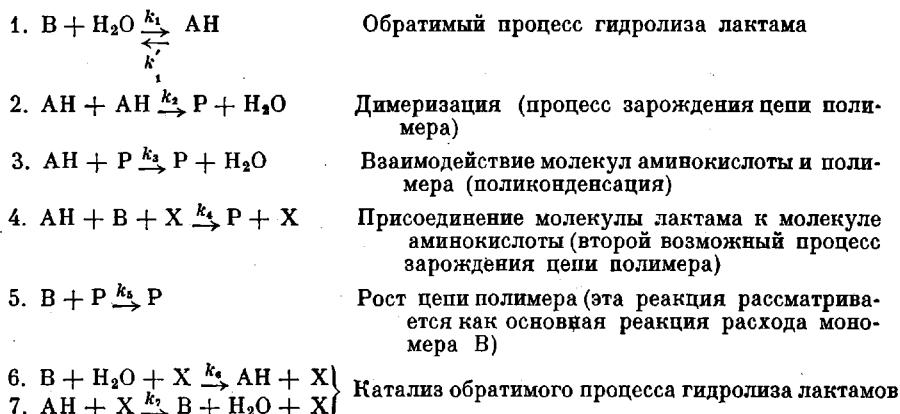


**ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ε-КАПРОЛАКТАМА И ζ-ЭНАНТОЛАКТАМА В РАЗЛИЧНЫХ
УСЛОВИЯХ**

Н. С. Ениколопян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов

В опубликованной ранее работе [1] подробно описано исследование кинетики реакции полимеризации ε-капролактама и ζ-энантолактама при температуре 231,5° в присутствии небольших количеств: а) воды, б) воды и кислоты и в) воды и основания. Изучение кинетики проводили методом двойного калориметра и скорость реакции измеряли по количеству тепла, выделяющегося во времени (методика описана в более ранних публикациях [2, 3]). Опытные данные позволили предложить принципиальную кинетическую схему процесса. Эта схема выглядит следующим образом *.



Эта схема позволила с единой точки зрения описать все установленные экспериментально факты: а) автокаталитический характер реакции, б) пропорциональность скорости реакции (при одинаковой глубине превращения лактама) количеству добавленной воды (в случае полимеризации лактамов с добавкой воды); в) соответствие максимальной скорости реакции определенной степени превращения лактама (при полимеризации с добавлением воды 42% для ε-капролактама и 32% для ζ-энантолактама и при добавлении, помимо воды, кислоты 30% для ε-капролактама и 18% для ζ-энантолактама).

Характерной особенностью реакции полимеризации лактамов, как ранее отмечалось, является наличие индукционного периода, длительность которого резко зависит от количества добавляемых воды, кислоты

* В изложении настоящей статьи сохраняются обозначения, принятые ранее [3]; B — лактам, AH — аминокислота, P — полиамид с числом звеньев ≥ 2 , X — катализатор, роль которого выполняют либо концевые группы молекул полимера P в случае полимеризации лактамов с водой, либо ион гидроксония H_3^+O при добавлении кислоты.

и основания *. Надо иметь в виду, что продолжительность индукционного периода в наших опытах не могла быть определена точно. Особенно это касается реакций полимеризации лактамов в присутствии воды и фосфорной кислоты. В этих случаях реакция идет настолько быстро, что не только о продолжительности, но и наличии индукционного периода нельзя сделать определенных заключений.

Полученные опытные данные о продолжительности индукционного периода реакции полимеризации лактамов в присутствии воды и в присутствии воды и основания приведены в таблице.

Опытные данные о продолжительности индукционного периода в реакциях полимеризации лактамов в различных условиях

Вода, вес. %	NaOH, вес. %	Индукционный период, мин.	Вода, вес. %	NaOH, вес. %	Индукционный период, мин.
ϵ -Капролактам					
1,96*	—	40	1,76*	—	30
1,56	—	(30)	1,29	—	(25)
1,00	—	60	0,86	—	40
0,76	—	90	0,68	—	60
0,50	—	120	0,86	0,27	30
0,99	0,10	30	0,98	0,52	10
0,99	0,32	8			
1,03	0,63	0			
ζ -Энантолактам					

* Количество воды (в вес. %) при полимеризации ϵ -капролактама и ζ -энантолактама брались так, чтобы они соответствовали равным мол. %.

Интересно проанализировать как изложенная выше схема позволяет объяснить изменение периода индукции при различных условиях проведения реакции. Согласно принятой схеме первичным, очень медленным, но необходимым процессом, является процесс гидролиза лактама



который может катализироваться концевыми группами молекул аминокислоты и полиамида. Так как в начальной стадии процесса молекул полимера Р еще очень мало, то естественно считать, что реакция гидролиза катализируется только концевыми группами молекул аминокислоты



Таким образом, скорость образования AH в начальные моменты реакции можно записать

$$\frac{d[AH]}{dt} = k_1[B][H_2O] + k'_1[B][H_2O][AH] \quad (1)$$

или после элементарных преобразований

$$\frac{d[AH]}{dt} = k_1[B][H_2O](1 + a[AH]),$$

где

$$a = k'_1/k_1.$$

Проинтегрировав это уравнение и элиминируя константу интегрирования условием: $[AH] = 0$ при $t = 0$, находим зависимость $[AH]$ от t :

$$[AH] = (e^{abt} - 1)/a,$$

* Индукционным периодом мы условно называем интервал времени от момента начала реакции до момента, когда чувствительность нашего калориметра ($3 \cdot 10^{-6}$ кал/сек) позволяет заметить начало реакции по выделению тепла.

где

$$b = k_1 [B] [\text{H}_2\text{O}]$$

или пренебрегая единицей по сравнению с членом e^{abt}

$$[\text{AH}] = \frac{1}{a} e^{abt}, \quad (\text{II})$$

Подставив значение $[\text{AH}]$ из уравнения II в основное уравнение расходования лактама *

$$-\frac{d[B]}{dt} = k'_5 [B] [\text{AH}], \quad (\text{III})$$

получим следующее выражение

$$w = -\frac{d[B]}{dt} = k'_5 [B] \frac{1}{a} \cdot e^{abt} \quad (\text{IV})$$

или, если внести обозначения

$$\alpha = \frac{k'_5 k_1}{k_1'} [B] \text{ и } \varphi = k'_5 [B] [\text{H}_2\text{O}]$$

уравнение IV принимает вид

$$w = \alpha e^{\varphi t}. \quad (\text{V})$$

Прологарифмировав это уравнение, имеем

$$t = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{w}{\alpha}. \quad (\text{VI})$$

Из уравнения VI следует, что индукционный период реакции полимеризации лактамов при добавлении только воды должен быть обратно пропорционален количеству прибавленной воды.

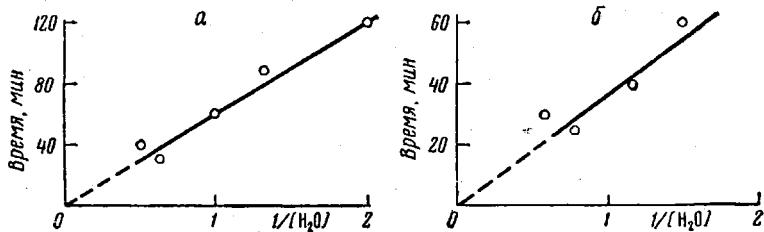


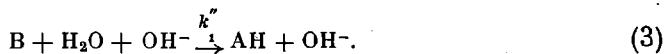
Рис. 1. Зависимость продолжительности индукционного периода t от обратной величины количества прибавленной воды при полимеризации: a — ϵ -капролактама b — ζ -энантолактама

На рис. 1 a и b отложены значения индукционного периода t в зависимости от $1/[H_2O]$ соответственно для ϵ -капролактама и ζ -энантолактама. Как видно из этого рисунка, точки удовлетворительно ложатся на прямую. Интересно отметить, что в обоих случаях прямая проходит через начало координат, что и следовало ожидать по виду уравнения VI.

При проведении реакции полимеризации ϵ -капролактама и ζ -энантолактама с добавлением помимо одинакового количества воды различных количеств основания индукционный период реакции резко уменьшается и тем больше, чем больше добавлено основания. Естественно считать, что это в первую очередь является следствием катализа процесса гидроли-

* В изложенной выше схеме процесса полимеризации лактамов основной расход мономера В происходит по реакции (5), т. е. $-d[B]/dt = k_5 [B] [P]$. Но так как в начальные моменты реакции $[P]$ мало, то молекулы мономера В могут присоединяться только к концевым группам АН.

за лактама ионом гидроксила. Поэтому необходимо, помимо реакций (1) и (2), учитывать следующий процесс



Естественно предположить, что в этом случае реакцией (1) можно пренебречь по сравнению с реакциями (2) и (3), учитывающими катализическое воздействие концевых групп AH и ионов OH⁻ на гидролиз лактама. Тогда уравнение для скорости образования AH в начальные моменты реакции примет следующий вид:

$$\frac{d[AH]}{dt} = k'_1 [B] [H_2O] [AH] + k''_1 [B] [H_2O] [OH^-]. \quad (VII)$$

Проинтегрировав уравнение VII и учитывая, что при $t = 0$ $[AH] = 0$, находим зависимость $[AH]$ от t

$$[AH] = \frac{e^{abt} - 1}{a},$$

где

$$a = \frac{k'_1}{k''_1 [OH^-]}$$

и

$$b = k''_1 [B] [H_2O] [OH^-]$$

или пренебрегая единицей по сравнению с членом e^{abt}

$$[AH] = \frac{1}{a} e^{abt}. \quad (VIII)$$

Подставив значение $[AH]$ из уравнения VIII в основное уравнение расходования лактама

$$w = -\frac{d[B]}{dt} = k'_5 [B] [AH],$$

получим следующее выражение

$$w = -\frac{d[B]}{dt} = k'_5 [B] \frac{1}{a} e^{abt}. \quad (IX)$$

Подставив значение a и b и проводя элементарные преобразования, найдем зависимость t от $[OH^-]$

$$t = \frac{1}{\phi} [\ln w - \ln \alpha], \quad (X)$$

где

$$\phi = k'_2 [B] [H_2O] \text{ и } \alpha = \frac{k'_5 k''_1 [B] [OH^-]}{k'_1}.$$

Из уравнения X следует, что индукционный период должен быть прямо пропорционален логарифму концентрации ионов гидроксила (ϕ в данном случае постоянно).

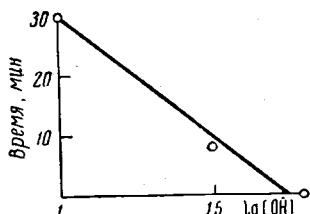


Рис. 2. Зависимость продолжительности индукционного периода t от логарифмической концентрации ионов гидроксила при полимеризации ϵ -капролактама

На рис. 2 показана зависимость продолжительности индукционного периода t от логарифма концентрации ионов гидроксила для реакции полимеризации ϵ -капролактама при добавлении, помимо одинакового количества воды, различных количеств основания. Как видно из рисунка

точки хорошо ложатся на прямую. Для случая ζ -энантолактама эту зависимость по нашим экспериментальным данным проверить нельзя, так как реакция полимеризации ζ -энантолактама при добавлении основания была изучена, за исключением вещества, только для двух концентраций прибавленного основания. Однако и в этом случае (см. таблицу) продолжительность индукционного периода резко уменьшается при увеличении концентрации основания.

Таким образом, предложенная нами принципиальная кинетическая схема вполне удовлетворительно объясняет изменение индукционного периода реакции полимеризации лактамов при различных условиях ее проведения.

Выводы

Найденная экспериментально продолжительность индукционного периода в реакциях полимеризации ε -капролактама и ζ -энантолактама в присутствии воды и воды и основания интерпретирована с точки зрения предложенной принципиальной кинетической схемы процесса.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, А. К. Бонецкая, В. В. Водский, Высокомолек. соед., 4, 1770, 1962.
2. С. М. Скуратов и др., Коллоидн. ж., 14, 185, 1952.
3. С. М. Скуратов и др., Уч. зап. МГУ, 1953, 164.

INDUCTION PERIODS OF ε -CAPROLACTAM AND ζ -ENANTHOLACTAM POLYMERIZATION REACTIONS UNDER VARIOUS CONDITIONS

N. S. Enikolopyan, A. K. Bonetskaya, S. M. Skuratov

Summary

The experimental values for the duration of the induction period in the polymerization of ε -caprolactam and ζ -enantholactam has been explained in terms of the earlier proposed general kinetic scheme of the process.