

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ АМИНОВ**

**О. В. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов,
Н. С. Ениколопян**

Гидролитическая полимеризация капролактама (КЛ) происходит в результате гидролиза амидной связи с образованием ω -аминоокислоты и последовательного присоединения мономера по концевой группе $-\overset{+}{\text{NH}_3}$, представляющей собой активный центр роста цепи [1—4]. Поэтому для установления детального механизма гидролитической полимеризации КЛ необходимо в первую очередь подробно изучить кинетику последователь-

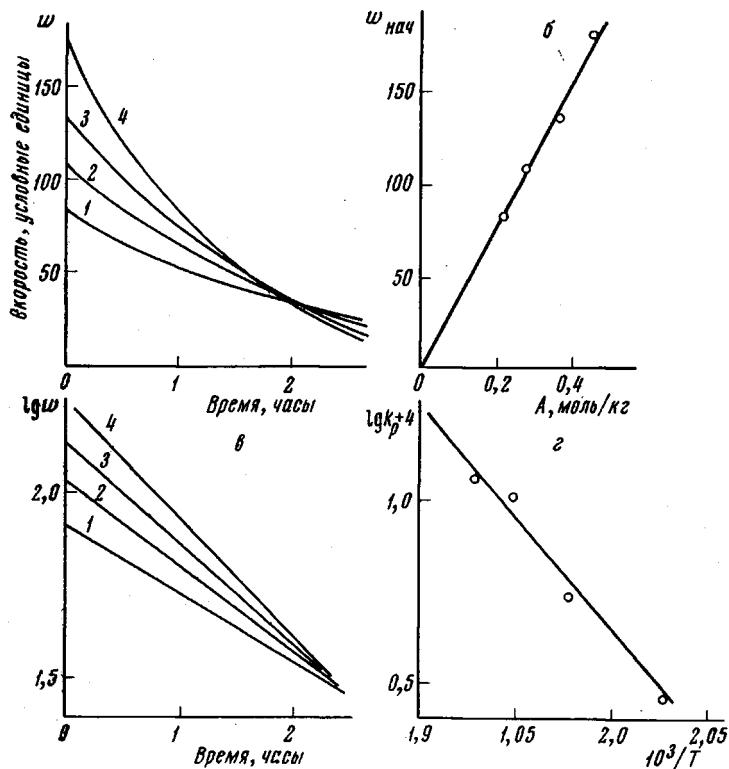


Рис. 1. Полимеризация ϵ -капролактама в присутствии солянокислого бутиламина при 231,5°:

a — кинетические кривые реакции в координатах скорость — время при концентрациях инициатора (моль/кг): 1 — 0,22, 2 — 0,28, 3 — 0,37, 4 — 0,46; *b* — зависимость начальной скорости реакции от концентрации инициатора (*A*); *c* — полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых (обозначения см. рис. 1, *a*); *d* — температурная зависимость скорости реакции

ного присоединения лактама по группе $-\overset{+}{\text{NH}_3}$ на модельных системах.

В качестве соединений, содержащих группу $-\overset{+}{\text{NH}_3}$, нами были использованы солянокислые бутил-($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Cl}$) (I) и гексиламин ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Cl}$), пропионовокислый бутиламин ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{OOCC}_2\text{H}_5$), аминоэнантовая ($\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$) и аминокапроновая ($\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$) кислоты. Скорость реакции полимеризации измеряли с помощью двойного калориметра

с компенсационным методом измерения как величину, пропорциональную количеству выделяющегося тепла [5].

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1, а — г и 2, а — в.

На рис. 1, а в качестве примера приведены кинетические кривые в координатах скорость реакции — время для полимеризации КЛ в присутствии различных количеств катализатора (I) при 231,5°. Величина начальной скорости реакции в этом случае прямо пропорциональна концентрации катализатора (рис. 1, а и б). Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых представляют собой прямые линии (рис. 1, в). Экспериментально установлено, что в этом случае концентрация NH_3 -группы

Таблица 1

Значения констант скоростей реакции полимеризации КЛ при различных концентрациях катализаторов и различных температурах

Катализатор	Темпера- тура, °С	Начальная концентрация катализатора, моль/кг	$k_p \cdot 10^3$ кг/моль·сек*
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Cl}$	220	0,28	0,29
	231,5	0,22	0,55
	231,5	0,28	0,53
	231,5	0,37	0,47
	231,5	0,46	0,44
			Среднее 0,50
	240	0,18	1,08
	240	0,28	0,98
	245	0,28	1,10
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Cl}$	231,5	0,28	0,53
	240	0,18	0,89
	240	0,28	0,86
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{OOCCH}_2\text{H}_5$	210	0,28	1,03
	220	0,28	1,27(1,38)
	231,5	0,106	0,8
	231,5	0,133	0,84(0,88)
	231,5	0,177	1,18
	231,5	0,22	1,42
	231,5	0,28	1,58(1,86)
	231,5	0,36	2,10
$\text{NH}_3^+ (\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$	210	0,17	—
	220	0,17	—
$\text{NH}_3^+ (\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$	231,5	0,088	—
	231,5	0,17	—
	231,5	0,27	—
	231,5	0,336	1,36
	240	0,17	—
$\text{NH}_3^+ (\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$	231,5	0,17	—
	231,5	0,256	0,93
	231,5	0,34	—

* В скобках приведены значения констант, рассчитанные по значениям скоростей и концентраций мономера и катализатора в каждый данный момент времени.

в ходе реакции не меняется, поэтому константы скорости роста цепи рассчитывали по наклонам анаморфоз. Эти значения приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, константы практически постоянны и не зависят от концентрации катализатора (при 231,5°). Из температурной зависимости констант скоростей рассчитана энергия активации (рис. 1, г), предэкспоненциальный множитель, стерический фактор и энтропия активации.

Эти величины соответственно равны: 25,1 ккал/моль, $6,6 \cdot 10^{-13}$ мл/сек, $2 \cdot 10^{-3}$ и 26,7 эн. ед.

При использовании в качестве катализатора солянокислого гексиламина значения констант скоростей реакции при соответствующих температурах близки к значениям констант, полученным в случае солянокислого бутиламина (табл. 1), т. е. действие солей алкиламинов не зависит от длины алкильного радикала.

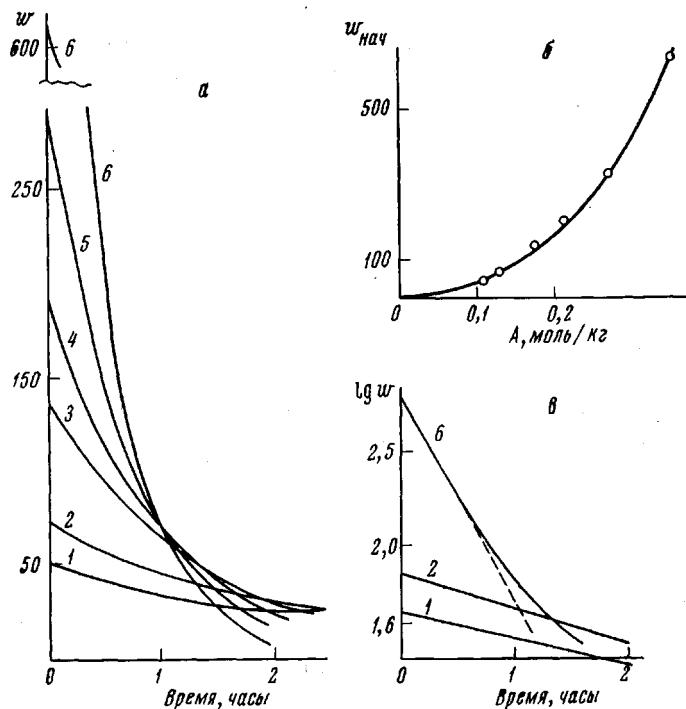


Рис. 2. Полимеризация ε -капролактама в присутствии пропионовокислого бутиламина при $231,5^\circ$:

а — кинетические кривые реакции в координатах скорость реакции — время при концентрациях инициатора (моль/кг): 1 — 0,106, 2 — 0,133, 3 — 0,177, 4 — 0,22; 5 — 0,28, 6 — 0,36; б — зависимость начальной скорости реакции от концентрации инициатора (A); в — полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых (обозначения см. рис. 2, а)

На рис. 2, а приведены кинетические кривые реакции полимеризации КЛ в присутствии пропионовокислого бутиламина. Величина начальной скорости в этом случае также растет с увеличением концентрации катализатора, однако полученная зависимость не является линейной (рис. 2, б) и полулогарифмические аноморфозы представляют собой прямые только для низких концентраций катализатора. При увеличении концентрации наблюдается отклонение от линейности (рис. 2, в), поэтому расчет константы скорости реакции роста цепи был проведен нами по начальным наклонам аноморфоз. Как видно из величин, приведенных в табл. 2, значения констант в данном случае заметно увеличиваются с ростом концентрации катализатора.

Кроме того, константы скорости этой реакции были рассчитаны на основании экспериментально определенных скоростей и концентраций мономера и катализатора в каждый момент времени. Полученные величины (табл. 1) хорошо согласуются с константами, вычисленными по наклонам аноморфоз.

Энергия активации реакции при использовании данного катализатора равна 9,6 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель, стерический

фактор и энтропия активации соответственно равны $2,03 \cdot 10^{-20}$ мл/сек, $3,5 \cdot 10^{-4}$ и $-55,7$ эн. ед.

В качестве катализаторов реакции полимеризации КЛ нами были использованы также ω -аминокислоты — аминоэнантовая и аминокапроновая. В этом случае трудность, однако, заключается в том, что при температуре реакции со значительной скоростью идет их конденсация и,

Таблица 2

Значения констант скоростей реакции полимеризации КЛ
при концентрации катализаторов 0,17
и энергии активации этих реакций

Катализатор	Темпера- тура, °С	Начальная концентрация катализатора, моль/кг	$k_p \cdot 10^3$, кг/моль·сек	E , кал/моль
$C_4H_9NH_3Cl$	231,5	0,17	0,50	25,1
$C_4H_9NH_3OOCCH_2H_5$	231,5	0,177	1,18	9,6
$NH_3^+(CH_2)_6COO^-$	231,5	0,17	1,36	$\sim 20,0$
$NH_3^+(CH_2)_5COO^-$	231,5	0,17	0,93	—

кроме того, они плохо растворяются в расплаве КЛ. Поэтому в каждом опыте приходилось вводить поправку в величину начальной скорости в зависимости от количества прореагировавшей кислоты. Значение константы скорости реакции роста цепи в этом случае рассчитывали из зависимости начальной скорости реакции от концентрации кислоты.

В табл. 2 приведены значения полученных в этих опытах констант. Энергия активации, рассчитанная также из значений начальных скоростей при различных температурах и одинаковой концентрации катализатора, равна 20 ккал/моль.

При сравнении найденных выше констант скоростей реакции полимеризации КЛ с различными катализаторами при $231,5^\circ$ и одинаковых значениях концентрации катализатора (табл. 2) видно, что существенного различия между ними нет. Однако все же можно констатировать, что действие NH_3 -группы зависит от противоиона в системе. Так, например, константа роста цепи в случае иона Cl^- меньше, чем в случае иона COO^- . В то же время константа скорости реакции при использовании аминоэнантовой кислоты больше, чем при использовании аминокапроновой. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что в случае аминокапроновой кислоты взаимодействие между концевыми группами $-COO^-$ и $+NH_3$ больше из-за меньшего числа метиленовых групп между ними. В последней графе табл. 2 приведены энергии активации для случаев, где ее оказалось возможным вычислить. Обращает на себя внимание, что энергия активации в случае пропионовокислого бутиламина гораздо меньше, чем в двух других случаях. В то же время энергии активации реакций, инициированных солянокислым бутиламином и аминоэнантовой кислотой, близки друг к другу.

По-видимому, можно считать, что при гидролитической полимеризации КЛ константа скорости роста цепи должна быть близка к величине константы реакции, инициированной аминоэнантовой кислотой.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции полимеризации капролактама в присутствии различных катализаторов, содержащих группу $+NH_3$. Рассчитаны константы скорости реакции, энергии активации, предэкспоненциальный множитель, стерический фактор и энтропия активации.

2. Показано, что константа скорости роста цепи полимера при полимеризации капролактама в присутствии солей алкиламинов не зависит от

длины алкильного радикала, но зависит от противоиона группы $-\text{NH}_3^+$ (Cl^- или COO^-). При полимеризации капролактама в присутствии ω -аминоокислот константа зависит от расстояния между $-\text{NH}_3^+$ и COO^- -группами в молекуле кислоты.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Wiloth. Z. Phys. Chem., 11, 78, 1957.
2. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. van Velden, J. Polymer Sci., 30, 81, 1958.
3. H. Jumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 94, 1959.
4. С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, А. К. Бонецкая, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 4, 1770, 1962.
5. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 34, 1794, 1965.