

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (B) X

1968

№ 2

УДК 66.095.26:678.675

КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРИЛЛАКТАМА
И ЛАУРИНЛАКТАМА

А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. А. Лукина,
А. А. Стрельцова, К. Е. Кузнецова, М. П. Лазарева

До последнего времени ϵ -капролактам являлся единственным лактамом, используемым в промышленности при синтезе полiamидов. Естественно поэтому, что изучению механизма реакции его полимеризации посвящено очень много работ. Из других лактамов механизм гидролитической полимеризации исследовали только для ζ -энантолактама [1]. В последние годы найдены доступные методы синтеза в промышленном масштабе 9- и 13-членных [2] и 11-членных [3] лактамов. Однако о кинетике

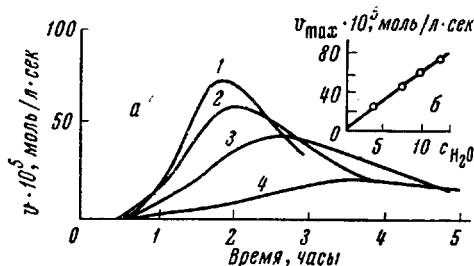


Рис. 1

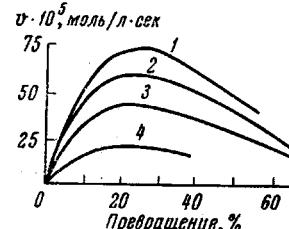


Рис. 2

Рис. 1. а — Кинетические кривые полимеризации КЛ в координатах скорость реакции — время при 230° в присутствии воды в количествах (моль. %):

1 — 12,5; 2 — 9,9; 3 — 7,8; 4 — 3,9

б — Зависимость максимальной скорости реакции от концентрации воды (c_{H_2O} , моль. %)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации КЛ в координатах скорость реакции — степень превращения (обозначения см. на рис. 1)

и термодинамике реакции полимеризации этих лактамов имеются лишь отрывочные данные. В работе [4] констатировано, что скорость полимеризации для 9-членного каприллактама равна скорости полимеризации ϵ -капролактама, в то время как по данным работы [2] величина ее больше, чем для ϵ -капролактама.

Для 11-членного [3] и 13-членного [5] лактамов отмечалось, что они полимеризуются значительно медленнее, чем ϵ -капролактам. В работе [2] для 9-членного и 13-членного лактамов приведены значения теплот полимеризации ($-\Delta H$), полученные по повышению температуры при адиабатической скоростной полимеризации. Величины их найдены равными соответственно $-9,5$ и $-1,4$ ккал/моль.

В этой работе сообщаются экспериментальные данные, полученные нами при изучении кинетики и измерении теплового эффекта реакции гидролитической полимеризации 9-членного каприллактама (КЛ) и 13-членного лауринлактама (ЛЛ). Результаты получены при помощи ранее описанного нами двойного калориметра [6].

ЛЛ синтезирован бекмановской перегруппировкой циклододеканоноксамина, который был получен фотохимическим нитрозированием циклододекана, т. пл. 153,5° [7]. КЛ синтезировали аналогичным образом (т. пл. 74—75°).

Каприллактам. Кинетику полимеризации КЛ измеряли в зависимости от концентрации воды и фосфорной кислоты. Кроме того, исследовали температурную зависимость скорости реакции и равновесную степень превращения мономера в полимер при 230° в присутствии 12,5 мол. % воды.

Экспериментальные данные о скорости реакции полимеризации КЛ в зависимости от концентрации воды при 230° приведены на рис. 1—3. Установлено, что реакция полимеризации КЛ так же, как и для 7- и 8-членных лактамов, является автокаталитической (рис. 1, а); максимальная скорость (v_{\max}) реакции оказалась прямо пропорциональной концентрации воды (рис. 1, б); v_{\max} наблюдается независимо от концентрации воды при 22—24%-ном превращении мономера (рис. 2). Продолжительность индукционного периода определяли по отрезкам, отсекаемым на оси времени касательными, проведенными к точкам перегиба кинетических кривых (в координатах степень превращения — время). Величина ее ока-

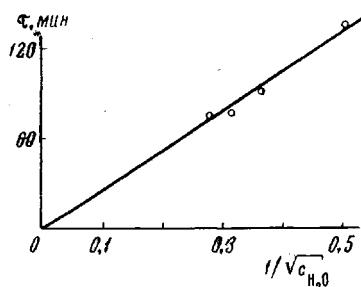


Рис. 3. Продолжительность индукционного периода (τ) от концентрации воды (c_{H_2O} , моль%)

рость (v_{\max}) реакции оказалась прямо пропорциональной концентрации воды (рис. 1, б); v_{\max} наблюдается независимо от концентрации воды при 22—24%-ном превращении мономера (рис. 2). Продолжительность индукционного периода реакции определяли по отрезкам, отсекаемым на оси времени касательными, проведенными к точкам перегиба кинетических кривых (в координатах степень превращения — время). Величина ее ока-

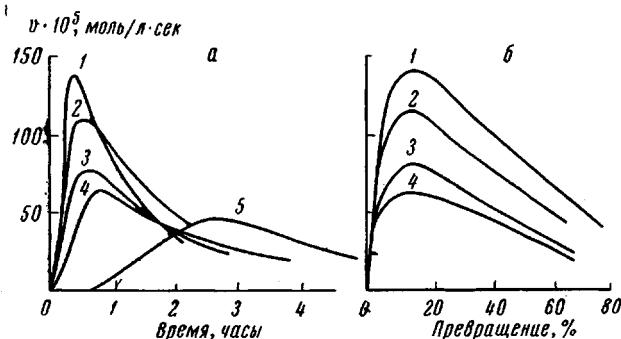


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации КЛ в координатах скорость реакции — время (а), скорость реакции — степень превращения (б) при 230° в присутствии 7,8 мол. % воды и фосфорной кислоты (мол. %):
1 — 1,5; 2 — 0,6; 3 — 0,3; 4 — 0,2; 5 — 0 (кривая 5 на рис. 1)

залась обратно пропорциональной корню квадратному из концентрации воды (рис. 3).

Данные о скорости реакции полимеризации КЛ в зависимости от концентрации добавленной к нему фосфорной кислоты при 230° в присутствии 7,8 моль. % воды приведены на рис. 4, а. Как видно из рис. 4, а реакция полимеризации КЛ в присутствии фосфорной кислоты также остается автокаталитической. Добавление в реакционную смесь кислоты, помимо воды, увеличивает (рис. 4, а) значение максимальной скорости реакции и уменьшает время ее достижения. Оба эти эффекта усиливаются с увеличением количества добавленной фосфорной кислоты. Из рис. 4, б видно, что независимо от количества фосфорной кислоты максимальная скорость дости-

гается при 11–12%-ном превращении мономера. Продолжительность индукционного периода оказалась практически независимой от количества добавленной фосфорной кислоты и равной 12–14 мин.

Зависимость скорости полимеризации КЛ от температуры изучали в интервале 220–240° в присутствии 12,5 мол.% воды (рис. 5, а). Из рис. 5, б в координатах $\lg v_{\max} - 1/T$ вычислена эффективная энергия активации (24 ккал/моль).

Тепловой эффект реакции полимеризации КЛ находили графическим интегрированием кривых скорость — время. Так как реакция полимеризации наблюдалась, как правило, до 50–80%-ного превращения мономера, то определенный в каждом опыте тепловой эффект необходимо было всегда относить к количеству образовавшегося полимера. Для определения его количества непрореагировавший мономер удаляли экстрагированием продукта реакции кипящим бензолом. Термовой эффект реакции для 100%-ного превращения мономера в полимер находили расчетом. Величина его, независимо от количества воды и фосфорной кислоты, найдена равной $\Delta H = -7,8 \pm 0,3$ ккал/моль.

Измерение концентрации мономера в равновесии проводили в специальных опытах. Было установлено, что полимеризация КЛ в условиях, изложенных выше, проходит практически полностью.

Лауринлактам. Гидролитическая полимеризация ЛЛ при 240° проходит практически полностью. Это было констатировано в [5] и подтверж-

Полимеризация лактамов

Мономер	$v_{\max} \cdot 10^5$, моль/л · сек	Максималь- ная степень превращения, %	$-\Delta H$, ккал/моль
ε-Капролактам	148	42	$3,3 \pm 0,2$
ζ-Энантолактам	112	32	$5,3 \pm 0,2$
η-Каприллактам	74	23	$7,8 \pm 0,3$

дено в этой работе. Однако исследовать кинетику полимеризации ЛЛ так же подробно, как исследовалась полимеризация КЛ, при помощи нашей методики оказалось невозможным вследствие малой скорости и крайне малого теплового эффекта этой реакции (малая напряженность 13-членного цикла ЛЛ). Выделяемое при полимеризации ЛЛ количество тепла во времени часто находилось на грани чувствительности нашего метода. В результате проведенных опытов мы не имеем возможности утверждать, что тепловой эффект полимеризации ЛЛ равен нулю, но можем сказать, что величина его очень мала по сравнению с тепловым эффектом полимеризации изученных нами ранее лактамов (7-, 8- и 9-членных). Способность к полимеризации этого лактама в описанных выше условиях обусловлена в основном изменением энтропии.

Сопоставление скоростей и тепловых эффектов реакции полимеризации ε-капролактама, ζ-энантолактама и η-каприллактама. В таблице приведе-

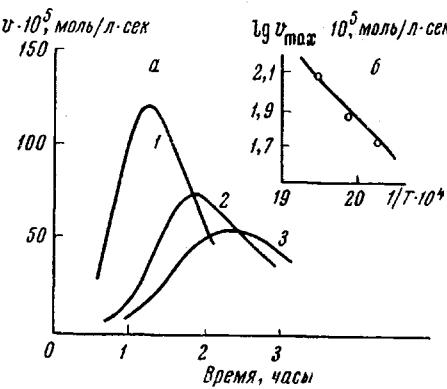


Рис. 5. а — Кинетические кривые полимеризации КЛ в координатах скорость реакции — время в зависимости от температуры (°С):
1 — 240; 2 — 230; 3 — 220°

б — Зависимость логарифма максимальных скоростей от обратной величины абсолютной температуры

ны данные о максимальных скоростях, степенях превращения мономера при достижении максимальных скоростей и теплового эффекта полимеризации этих лактамов в одинаковых условиях при 230° в присутствии 12,5 моль.% воды *.

Как видно из таблицы, с увеличением цикла лактама (от 7- до 9-членного) уменьшаются максимальная скорость реакции и степень превращения мономера в максимуме. Величина теплового эффекта возрастает.

Выводы

1. Приведен опытный материал по изучению кинетики и измерению теплового эффекта реакции полимеризации 9-членного каприллактама при 230° в присутствии воды и воды и фосфорной кислоты и в зависимости от температуры.

2. Для лауринлактама исследовать кинетику реакции полимеризации из-за малой скорости ее и крайне малого теплового эффекта не удалось. Способность к полимеризации этого лактама обусловлена в основном изменением энтропии.

3. Реакция полимеризации каприллактама и лауринлактама в описанных условиях проходит практически полностью.

4. Проведено сравнение кинетических данных и теплового эффекта реакции полимеризации для 7-, 8- и 9-членных лактамов. Показано, что максимальная скорость реакции и степень превращения в максимуме скорости изменяются следующим образом: ϵ -капролактам $>$ ζ -энантолактам $>$ η -каприллактам.

Тепловой эффект реакции полимеризации изменяется в обратной последовательности.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, А. К. Бонецкая, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 4, 1770, 1962.
2. K. Dachs, E. Schwartz, Angew. Chem., 15, 540, 1962.
3. N. Ogata, J. Polymer Sci., A1, 3151, 1962.
4. R. C. P. Cubbon, Polymer, 4, 545, 1963.
5. Т. И. Шейн, Л. Н. Власова, Высокомолек. соед., 5, 1468, 1963.
6. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1794, 1965.
7. А. А. Стрельцова, М. П. Лазарева, М. Н. Портнова, Нефтехимия, 6, 468, 1966.

* Для ЛЛ измерить скорость полимеризации в этих условиях оказалось невозможным.

УДК 66.095.26:678.55

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТРИОКСАНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

И. Я. Слоним, Я. Г. Урман

При твердофазной полимеризации триоксана выход сильно зависит от условий приготовления образца. Есть указания на то, что даже таблетирование на холода под небольшим давлением сильно уменьшает выход [1, 2].

Мы предположили, что на выход полиоксиметилена при радиационной пост-полимеризации триоксана (ТО) влияет образование дефектов в кристаллической решетке при приготовлении образца и последующих манипуляциях с ним. ТО при комнатной температуре очень легко деформируется. Теория кинетики твердофазной полимеризации [3] показывает, что