

УДК 66.095.26:678.675

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
И η -КАПРИЛЛАКТАМА В РАСТВОРЕ**

***O. B. Саламатина, A. K. Бонецкая, C. M. Скуратов,
H. C. Ениколопян***

В настоящей работе сообщаются экспериментальные результаты, полученные при изучении кинетики реакции гидролитической полимеризации ϵ -капролактама и η -каприллактама в зависимости от начальной концентрации мономера. Эти данные сопоставляются с выводами, вытекающими из схемы реакции, предложенной нами для объяснения механизма гидролитической полимеризации ϵ -капролактама.

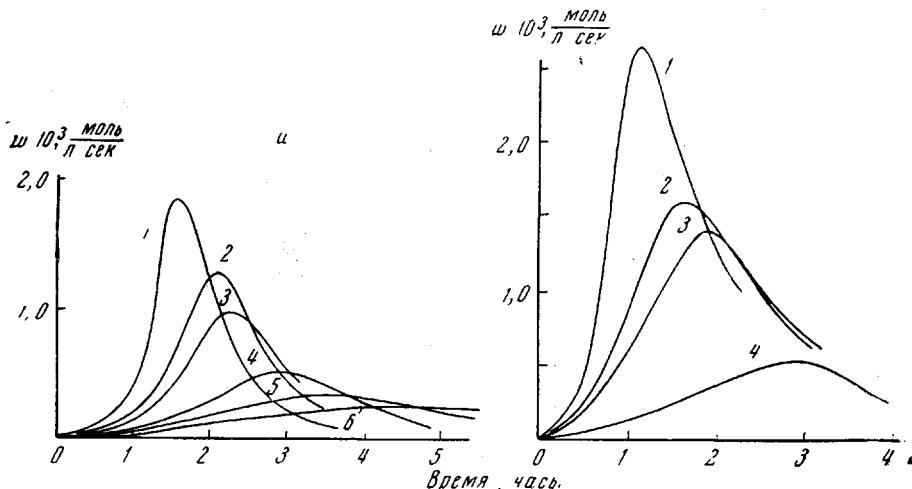


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидролитической полимеризации от времени при различных начальных концентрациях мономера (моль/л) при 240°:
 а — ϵ -капролактама: 1 — 8,5; 2 — 7,05; 3 — 6,35; 4 — 4,85; 5 — 3,65; 6 — 3,35; б — η -каприллактама: 1 — 6,4; 2 — 5,1; 3 — 4,8; 4 — 3,2

Полимеризацию ϵ -капролактама (I) (т. пл. 69—70°) и η -каприллактама (II) (т. пл. 74—75°) проводили в растворе в α -пиперидоне. Этот лактам обладает близкими к изучаемым лактамам физическими свойствами, но не полимеризуется в условиях гидролитической полимеризации I и II. Поэтому применение α -пиперидона мало изменяет физико-химические свойства среды, в которой проводится реакция.

Скорость реакции измеряли с помощью двойного калориметра по количеству тепла, выделяющемуся во времени [1].

Полученные экспериментальные данные о зависимости кинетики реакции от начальной концентрации мономера при 240° при постоянном содержании воды (1 моль/л) изображены графически на соответствующих

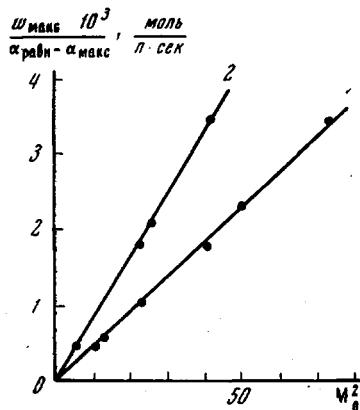


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости реакции полимеризации от начальной концентрации мономера:
1 — ε-капролактам; 2 — η-каприллактам

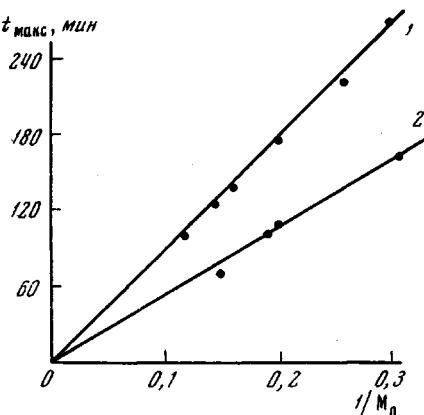


Рис. 3. Зависимость времени достижения максимальной скорости реакции от начальной концентрации мономера:
1 — ε-капролактам; 2 — η-каприллактам

рисунках. Каждая кривая является средним результатом не менее 2—3% опытов. Воспроизводимость составляла 2—3%.

На рис. 1, а и б приведены экспериментальные данные о зависимости скорости реакции от времени при различных начальных концентрациях (I) (рис. 1, а) и II (рис. 1, б). Как видно из этого рисунка, реакция полимеризации обоих лактамов в растворе, так же как и в массе, является автокатализитической.

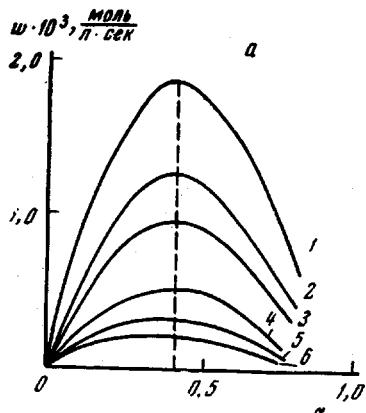
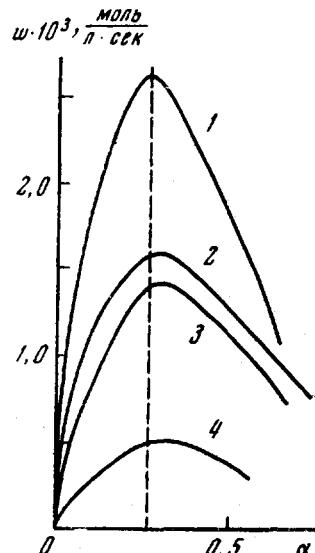


Рис. 4. Зависимость скорости реакции полимеризации от степени превращения мономера при различных начальных концентрациях мономера (моль/л):

а — ε-капролактама: 1 — 8,5; 2 — 7,05; 3 — 6,35; 4 — 4,85; 5 — 3,65; 6 — 3,35;
б — η-каприллактама: 1 — 6,4; 2 — 5,1; 3 — 4,8; 4 — 3,2;



Для обоих лактамов величина $\frac{w_{\max}}{\alpha_{\text{равн}} - \alpha_{\text{макс}}}$ (рис. 2) оказывается пропорциональной M_0^2 , где w_{\max} — максимальная скорость реакции: M_0 —

начальная концентрация мономера; α_{\max} — степень превращения мономера при достижении максимальной скорости; $\alpha_{\text{равн}}$ — степень превращения мономера при достижении равновесия.

Время достижения максимальной скорости (t_{\max}) для обоих лактамов обратно пропорционально начальной концентрации мономера (рис. 3).

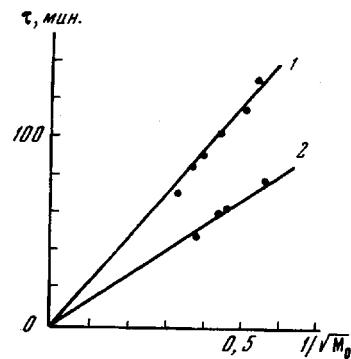


Рис. 5. Зависимость индукционного периода реакции от начальной концентрации мономера:

1 — ε-капролактам; 2 — η-каприллактам

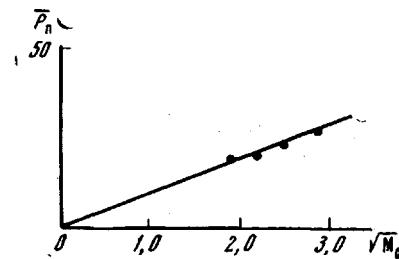


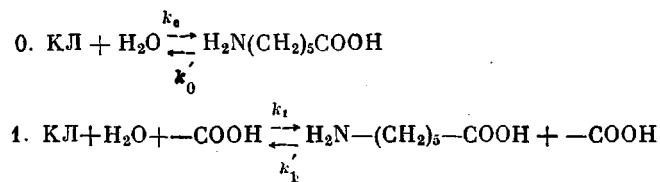
Рис. 6. Зависимость коэффициента полимеризации в момент достижения максимальной скорости реакции от начальной концентрации ε-капролактама

Максимальная скорость реакции (рис. 4, а и б) независимо от начальной концентрации мономера наблюдается при постоянной степени превращения $\alpha_{\max} = 0,4$ для I и $\alpha_{\max} = 0,25$ для II.

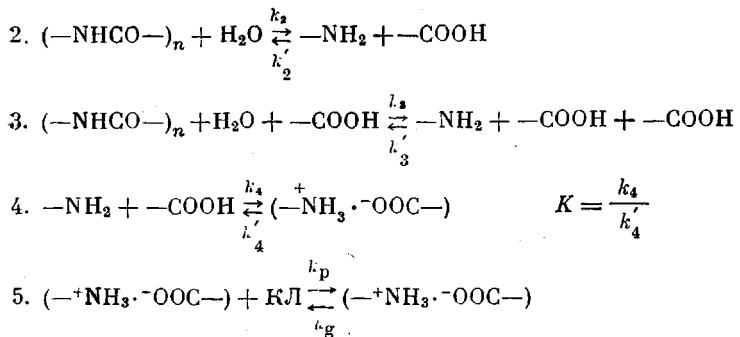
На рис. 5 приведена зависимость периода индукции реакции от $1/V M_0$ (период индукции определяли как отрезок, отсекаемый на оси абсцисс касательной, проведенной в точке перегиба кинетической кривой в координатах глубина превращения — время). Из рис. 5 видно, что эта зависимость для обоих лактамов является линейной.

На рис. 6 представлена зависимость коэффициента полимеризации (P_n) I в момент достижения максимальной скорости реакции от начальной концентрации мономера (среднечисловой коэффициент полимеризации определяли потенциометрическим титрованием концевых групп полимера). Как видно из рис. 6, коэффициент полимеризации I в момент достижения максимальной скорости реакции прямо пропорционален квадратному корню из начальной концентрации мономера.

Новые экспериментальные факты, полученные в настоящей работе (зависимость максимальной скорости, периода индукции, времени достижения максимальной скорости, коэффициента полимеризации от начальной концентрации мономера), оказалось невозможным объяснить с точки зрения предложенной ранее схемы [2]. Поэтому нами предлагается кинетическая схема реакции гидролитической полимеризации лактамов *, которая в некоторых деталях отличается от ранее предложенной схемы. Эта новая схема приведена ниже:



* Эта схема предложена нами для гидролитической полимеризации ε-капролактама, но как видно из настоящей работы, она достаточно хорошо объясняет экспериментальные данные и для η-каприллактама.



В схеме приняты следующие обозначения: КЛ — лактам; $(-\text{NHCO}-)_n$ — амидная связь в молекуле полимера; буквами k с соответствующими индексами обозначены константы скоростей элементарных реакций при направлении, указанном стрелками.

Написанные в этой схеме реакции имеют следующие значения: (0) и (2) — гидролиз амидной связи в лактаме (0) и полимере (2); (1) и (3) — те же реакции, но катализируемые образующимися кислотными концевыми группами полимера.

Эти реакции уже рассматривались в предложенных ранее схемах механизма гидролитической полимеризации ε -капролактама [2—4]. Оригинальным в настоящей схеме является то, что в ней рассматривается обратимая реакция ионизации концевых групп полимера и делается различие между неионизированными и ионизированными концевыми группами. Предполагается, что активными центрами реакции являются только эти ионизированные группы. Следовательно, концентрация активных центров реакции равна только некоторой доле от общего количества $-\text{NH}_2$ -групп, имеющихся в системе:

$$[+\text{NH}_3 \cdot ^-\text{OOC}-] = K(a_1 + a_n)^2,$$

где a_1 — концентрация аминокислоты; a_n — концентрация концевых групп полимера.

Последней реакцией в схеме является обратимое присоединение лактама к активным центрам при полимеризации — рост цепи полимера. Предполагается, что скорость этой реакции не зависит от числа звеньев полимерной цепи.

Исходя из уравнений (0) — (5), выражения для изменения концентрации аминокислоты, концевых групп полимера и мономера (скорости реакции) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= k_0 M \cdot \text{H}_2\text{O} - k'_0 a_1 + k_1 M \cdot \text{H}_2\text{O} (a_1 + a_n) - k'_1 a_1 (a_1 + a_n) \\ \frac{da_n}{dt} &= k_2 (M_0 - M) \text{H}_2\text{O} - \\ &- k'_2 a_n^2 + k_3 (M_0 - M) \text{H}_2\text{O} \cdot (a_1 + a_n) - k'_3 (a_1 + a_n) a_n^2 \\ - \frac{dM}{dt} &= k_p K (M - M_{\text{равн}}) \cdot a^2 \end{aligned}$$

Решение этих уравнений представляет значительные трудности. Поэтому при анализе предложенной схемы были сделаны некоторые предположения, приводящие к упрощению математических выражений.

Предполагая, что: 1) в течение периода индукции концевые группы образуются только в результате гидролиза амидной связи в молекуле лактама; 2) расход концевых групп происходит как в результате циклизации аминокислоты, так и в результате конденсации амино- и карбоксильной группы; 3) скорость образования мономера в результате реакции деполи-

меризации незначительна по сравнению со скоростью его расхода, можно получить следующее выражение для периода индукции реакции:

$$\tau = \frac{5}{8k_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{k_0/2k_1} \sqrt{M_0[H_2O]_0}}$$

где k_0 — константа скорости гидролиза; k_1 — константа конденсации двух аминокислот.

Из этого выражения следует, что период индукции реакции должен быть обратно пропорционален корню квадратному из начальной концентрации мономера. Полученный вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами (см. рис. 5).

Для нахождения зависимости времени достижения максимальной скорости, глубины превращения в момент максимальной скорости и коэффициента полимеризации от начальной концентрации мономера было сделано предположение о том, что реакция некаталлизированного гидролиза не играет существенной роли в образовании концевых групп. Кроме того, было предположено, что константы гидролиза амидной связи в лактаме и полимере одинаковы. В этом случае были получены выражения:

$$t_{\max} = \frac{\gamma}{M_0[H_2O]_0},$$

где γ — комбинация констант скоростей элементарных реакций.

Из этого уравнения следует, что время достижения максимальной скорости должно быть обратно пропорционально начальной концентрации мономера. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами (см. рис. 3).

$$\alpha_{\max} = 1 - \left(1 - \frac{k'_3}{2k'_3 + k_p^K} \right)^{\frac{k_p^K}{2k'_3}}.$$

Из этого уравнения следует, что глубина превращения мономера в момент максимальной скорости реакции является величиной постоянной и определяется только величинами констант скоростей некоторых элементарных реакций, составляющих процесс гидролитической полимеризации.

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{k'_3}{k_3}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{2-\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{M_0}{[H_2O]_0}}.$$

Из полученного выражения следует, что коэффициент полимеризации должен быть прямо пропорционален корню квадратному из начальной концентрации мономера при равных α . Полученный вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами (см. рис. 6).

Для величины максимальной скорости реакции получено выражение:

$$\left(-\frac{dM}{dt} \right)_{\max} = \frac{2k_3 k_p^K}{2k'_3 + k_p^K} (\alpha_{\text{равн}} - \alpha_{\max}) [H_2O]_0 \cdot M_0^2,$$

из которого следует, что максимальная скорость реакции при учете равновесной глубины превращения должна линейно зависеть от квадрата начальной концентрации мономера. Полученный вывод также хорошо согласуется с экспериментальными результатами (см. рис. 2).

Таким образом, проведенный анализ показывает, что на основании предложенной схемы можно объяснить все опытные факты, наблюдающиеся при гидролитической полимеризации ϵ -капролактама и η -каприллактама в растворе.

Выводы

1. Изучена кинетика гидролитической полимеризации ϵ -капролактама и η -каприллактама в растворе в α -пиперидоне.
2. Показано, что полученные закономерности объясняются на основании схемы реакции, предлагаемой для описания механизма гидролитической полимеризации ϵ -капролактама.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1704, 1965.
2. С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, А. К. Бонецкая, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 4, 1770, 1962.
3. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 11, 78, 1957.
4. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. van Velden, J. Polymer Sci., 30, 81, 1958.

KINETICS OF HYDROLYTIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAME AND η -CAPRYLLACTAME IN SOLUTION

O. B. Salamatina, A. K. Bonetskaya, [S. M. Skuratov],
N. S. Enikolopyan

Summary

Kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactame and η -capryllactame in α -piperidone solution at 240°C have been studied. The observed dependences can be explained on basis of reaction scheme, proposed for hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactame.