

УДК 541.64:547.466:546.185

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАПРОЛАКТАМА,  
КАТАЛИЗИРУЕМАЯ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

*Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г.*

С использованием новых экспериментальных данных рассмотрены особенности механизма гидролитической полимеризации капролактама, катализируемой конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Показано, что подчинение этой реакции закономерностям обратимых реакций первого порядка связано с быстрым достижением стационарной концентрации цепей, имеющих амидиневые группы. Высказано мнение, что кислотно-катализируемая гидролитическая полимеризация капролактама всегда протекает одновременно по двум механизмам — с участием неионизированных  $-\text{NH}_2$ - и  $-\text{COOH}$ -групп и с участием аммониевых и амидиниевых ионов, но вклад их в суммарную скорость реакции зависит от влажности расплава, кислотности и концентрации катализатора.

Известно, что капролактам (КЛ) легко полимеризуется в присутствии как безводной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [1], так и ее водных растворов [2–5], причем в обоих случаях существенное влияние на скорость реакции оказывают сокаталлизаторы, например моно- и полиэтиленгликоли [6, 7], механизм действия которых не может быть сведен, по нашему мнению, только к эффекту отщепления воды.

Для подтверждения этой точки зрения и выяснения механизма гидролитической полимеризации КЛ, катализируемой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , мы исследовали ки-

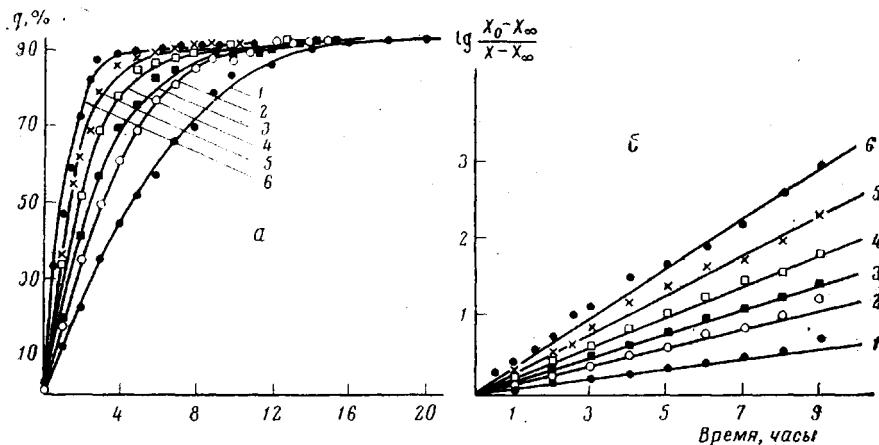


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации КЛ при  $250^\circ$  в присутствии 0,5 мол.% 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 6 (5) и 10 вес.% ПЭГ (6). а — в координатах выход  $q$  — время; б — в координатах уравнения (1)

нетические закономерности реакции в присутствии тройной катализитической системы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  — полиэтиленгликоль (ПЭГ). Полученные результаты излагаются в настоящем сообщении.

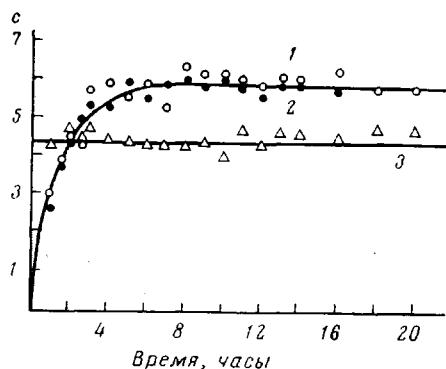


Рис. 2. Изменение концентрации с группами  $-\text{COOH}$  (1),  $-\text{NH}_2$  (2-экв/г полимера) (2) и свободной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2-экв/г смеси) (3) в ходе полимеризации КЛ при  $250^\circ$  в присутствии 2 вес.% ПЭГ

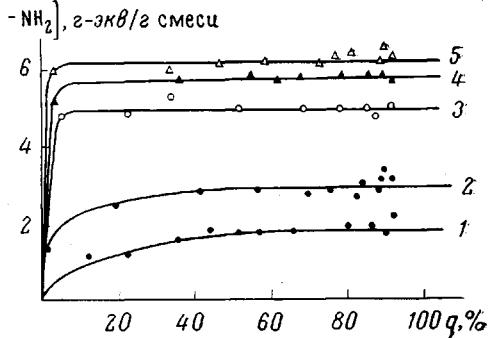


Рис. 3. Влияние концентрации ПЭГ на изменение концентрации основных групп в ходе полимеризации капролактама при  $250^\circ$ : 1 — 0,5 мол.-% 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 10 вес.% ПЭГ

В работе были поставлены две серии кинетических опытов. В первой исследовали влияние концентрации сокаталлизатора (ПЭГ с  $M=400$ ) при  $250^\circ$  в присутствии 0,5 мол.-% 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а во второй — влияние температуры при постоянном составе каталитической системы.

Во всех случаях реакция начиналась без индукционного периода и характеризовалась кинетическими кривыми экспоненциального типа. Качественное представление о влиянии сокаталлизатора на скорость образования поликарбамида (ПКА) дает рис. 1, а, а доказательством применимости к ней уравнения

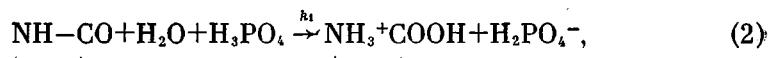
$$-\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = k_{\text{эф}}([\text{КЛ}] - [\text{КЛ}]_p) \quad (1)$$

для обратимых реакций первого порядка служат рис. 1б и табл. 1. На протяжении всего процесса концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (г-экв) титруемых щелочью  $-\text{OH}$ -групп, остается постоянной, а концентрации кислых и основных групп ПКА\* практически равны и достигают предельной величины значительно раньше момента достижения равновесия цикл — цепь (рис. 2).

Если же принять в расчет и концевые группы низкомолекулярных фракций\*\* (рис. 3), то окажется, что в присутствии ПЭГ стационарная концентрация цепей [n] имеет место уже при 5—30% превращения мономера, а без ПЭГ — при 40—45%.

Поскольку подчинение рассматриваемой реакции уравнению (1) может иметь место только при постоянстве числа «активных» цепей [ $n^*$ ], ответственных за реакцию роста, приведенные данные следует рассматривать как доказательство того, что  $[n^*] < [n]$ , а основная активная концевая группа не идентична группам  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$  обычного гидролитического ПКА и возникает за счет практически необратимой реакции.

Формально условию необратимости отвечает реакция кислотного гидролиза КЛ



приводящая к образованию неконденсируемой соли  $\epsilon$ -аминокапроновой

\* Определены в водонерастворимой (высокомолекулярной) фракции полимера после удаления из нее свободной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и пересчитаны на килограммы реакционной массы с учетом степени превращения капролактама.

\*\* В данном случае речь идет о сумме групп, определяемых прямым титрованием продукта реакции, не освобожденного от  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , непрореагировавшего мономера и олигомеров.

Таблица 1

## Влияние температуры и концентрации ПЭГ на кинетические параметры реакции

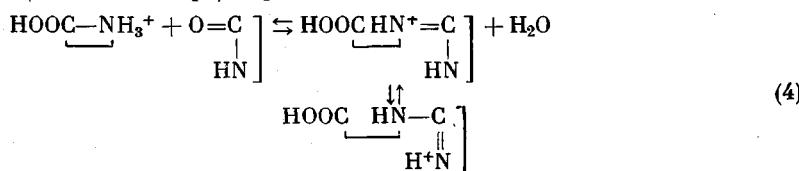
| Температура<br>реакции, °С | [ПЭГ] <sub>0</sub> , вес. % | $k_{\text{зф}} \cdot 10^5$ ,<br>сек <sup>-1</sup> | $k'_{\text{зф}} \cdot 10^5$ ,<br>сек <sup>-1</sup> | $k''_z \cdot 10^2$ ,<br>кг <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·сек |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 230                        | 2,0                         | 5,0±0,4                                           | 0,89                                               | 2,53                                                            |
| 240                        | 2,0                         | 6,9±0,4                                           | 0,77                                               | 3,80                                                            |
| 250                        | —                           | 5,2±0,4                                           | 0,65                                               | 5,15                                                            |
| 250                        | 1,0                         | 7,8±0,5                                           | 1,12                                               | 4,91                                                            |
| 250                        | 2,0                         | 9,2±0,4                                           | 0,75                                               | 5,53                                                            |
| 250                        | 4,0                         | 13,1±0,5                                          | 1,53                                               | 4,94                                                            |
| 250                        | 6,0                         | 16,7±0,4                                          | 2,70                                               | 5,04                                                            |
| 250                        | 10,0                        | 21,4±0,6                                          | 2,70                                               | 5,66                                                            |
| 260                        | 2,0                         | 13,2±0,5                                          | 1,59                                               | 8,26                                                            |
| 270                        | 2,0                         | 18,6±1,0                                          | 2,56                                               | 10,80                                                           |

кислоты, но, так как концентрация ионов  $-\text{NH}_3^+$  зависит также от общей концентрации аминогрупп в соответствии с равновесием

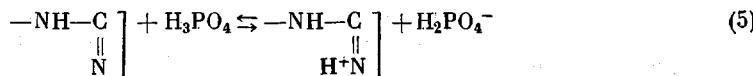


она не может быть постоянной, если  $[-\text{NH}_2] \neq \text{const}$ .

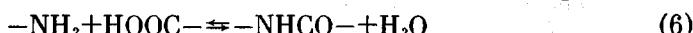
Следовательно, на необратимой, с точки зрения изменения числа цепей, стадии должна возникать группа, значительно превосходящая по основности аминогруппы ПКА. Таковой является, как известно [8], амидиновая группа, один из возможных вариантов появления которой сводится к конденсации по схеме [9, 10]



## Протолитическое равновесие



в этом случае оказывается независимым от конденсационного равновесия



и поэтому концентрация именно амидиновых и амидиниевых групп должна быть постоянной в ходе всего процесса, если скорости реакций (2) и (4) достаточно высоки.

Для прямого экспериментального подтверждения предполагаемой природы активных центров в равновесных продуктах реакции были определены амидиновые группы и из условий амидного равновесия [11] \*

$$K = \frac{[-\text{NHCO}-]_P [\text{H}_2\text{O}]_P}{[-\text{COOH}]_P ([-\text{COOH}]_P - [= \text{NH}^+])} \quad (7)$$

рассчитаны концентрации катиона  $=\text{NH}^+$ .

Результаты необходимых анализов и расчетов суммированы в табл. 2. Как видно из этих данных, во всем исследованном интервале температур

\* При расчетах принято, что

$$[-\text{COOH}] = \frac{[-\text{COOH}] + \text{сумма основных групп}}{2}$$

Таблица 2

Влияние температуры и состава катализатора на некоторые характеристики равновесных ПКА

| T, °C | [ПЭГ] <sub>0</sub> , вес.% | [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> · 10 <sup>2</sup> , моль/кг | [H <sub>2</sub> O] · 10 <sup>2</sup> , моль/кг |             |
|-------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------|
|       |                            |                                                                            | начальная                                      | равновесная |
| 230   | 2,0                        | 5,10                                                                       | —                                              | 4,08        |
| 240   | 2,0                        | 5,00                                                                       | —                                              | 4,16        |
| 250   | —                          | 5,04                                                                       | 3,44                                           | 3,16        |
| 250   | 1,0                        | 4,95                                                                       | 3,88                                           | 4,05        |
| 250   | 2,0                        | 4,78                                                                       | 3,94                                           | 4,22        |
| 250   | 4,0                        | 4,69                                                                       | 4,11                                           | 4,33        |
| 250   | 6,0                        | 4,78                                                                       | 4,45                                           | 4,50        |
| 250   | 10,0                       | 4,87                                                                       | 4,60                                           | 4,77        |
| 260   | 2,0                        | 4,78                                                                       | 3,88                                           | 4,10        |
| 270   | 2,0                        | 4,78                                                                       | 3,94                                           | 4,16        |

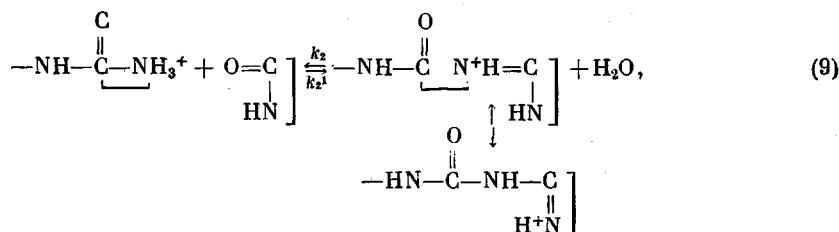
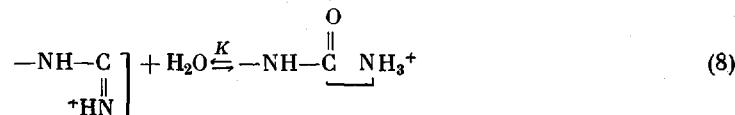
| T, °C | [-NHCO-] <sub>p</sub> ,<br>моль/кг | [HMC] <sub>p</sub> ,<br>вес.% | Основные группы<br>(г-экв/кг) · 10 <sup>2</sup> |         | [=NH <sup>+</sup> ] · 10 <sup>2</sup> ,<br>г-экв/кг | [-COOH] · 10 <sup>2</sup> ,<br>г-экв/кг |
|-------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|       |                                    |                               | сумма                                           | амидины |                                                     |                                         |
| 230   | 8,00                               | 10,9                          | 4,79                                            | 3,88    | 4,02                                                | 5,15                                    |
| 240   | 8,00                               | 11,0                          | 4,68                                            | 4,05    | 3,88                                                | 5,30                                    |
| 250   | 8,14                               | 10,2                          | 4,10                                            | 3,55    | 2,81                                                | 4,06                                    |
| 250   | 8,06                               | 10,8                          | 4,62                                            | 3,83    | 3,36                                                | 4,85                                    |
| 250   | 8,00                               | 10,8                          | 4,85                                            | 4,15    | 3,62                                                | 5,10                                    |
| 250   | 7,82                               | 11,2                          | 6,36                                            | 5,56    | 5,41                                                | 6,55                                    |
| 250   | 7,78                               | 12,8                          | 7,23                                            | 5,92    | 6,17                                                | 7,06                                    |
| 250   | 7,40                               | 14,5                          | 7,60                                            | 6,45    | 6,93                                                | 8,06                                    |
| 260   | 8,00                               | 11,0                          | 4,65                                            | 3,74    | 3,44                                                | 5,27                                    |
| 270   | 8,00                               | 11,0                          | 5,10                                            | 3,89    | 3,57                                                | 5,38                                    |

Приимечание. Концентрации ПЭГ выражены в процентах к массе мономера в исходной реакционной смеси, а [HMC]<sub>p</sub> — в процентах к общей массе равновесного продукта. Равновесная степень превращения КЛ во всех случаях составляла ~92%.

и составов катализатора основные группы ПКА на ~85% являются амидиновыми, а концентрация протонированных групп практически равна концентрации амидиновых, что свидетельствует о сильном смещении вправо равновесия (5).

Непосредственное взаимодействие амидиниевой группировки с КЛ, по-видимому, невозможно, так как согласно существующих представлений [12] ее образование является одной из причин торможения реакции, катализируемой сильными безводными кислотами.

Поэтому стадию роста цепи с участием амидиниевого иона можно представить совокупностью двух реакций [9, 10]

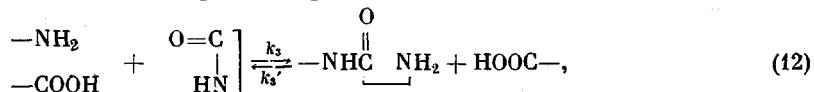


Полагая, что равновесия (8) и (10) устанавливаются очень быстро, а концентрация ионов  $\text{--NH}_3^+$  мала, получаем

$$\frac{\left[ \begin{array}{c} \text{--NH---C} \\ \parallel \\ \text{+NH} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right]} = a \quad (10)$$

$$[\text{--NH}_3^+] = K\alpha [\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right] \quad (11)$$

Здесь  $\left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right]$  — общая концентрация амидиний ионов. С учетом реакции (11) и вклада общепринятой реакции



протекающей с участием групп  $\text{--NH}_2$  и  $\text{--COOH}$ , общее выражение для скорости полимеризации принимает вид

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} &= (k_2 K\alpha [\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right] + k_3 [\text{--NH}_2][\text{--COOH}])[\text{КЛ}] - \\ &- (k'_2 K (1-a) [\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right] + k'_3 [\text{--NH}_2][\text{--COOH}]) = \\ &= (k_2 K\alpha [\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right] + k_3 [\text{--NH}_2][\text{--COOH}])([\text{КЛ}] - [\text{КЛ}]_p) \end{aligned} \quad (13)$$

Из сопоставления уравнений (1) и (13) следует, что

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K\alpha [\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right] + k_3 [\text{--NH}_2][\text{--COOH}], \quad (14)$$

а ее независимость от степени конверсии мономера возможна в двух случаях — при  $[\text{--NH}_2][\text{--COOH}] = \text{const}$  и при  $k'_{\text{эфф}} = k_3 [\text{--NH}_2][\text{--COOH}] \ll k_2 K\alpha [\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right]$ .

Расчет вклада реакции (12) с использованием значений  $k_3$ , заимствованных из [13], и равновесных величин  $[\text{--NH}_2]$  и  $[\text{--COOH}]$  показывает (табл. 1), что в отсутствие ПЭГ и при малых его концентрациях справедливо последнее из указанных ограничений.

Практическое постоянство

$$k_2'' = \frac{k_{\text{эфф}} - k'_{\text{эфф}}}{[\text{H}_2\text{O}] \left[ \begin{array}{c} | \\ =\text{NH}^+ \end{array} \right]} = k_2 K\alpha \quad (15)$$

при разных составах катализатора (табл. 1) также подтверждает справедливость уравнения (14).

Температурная зависимость  $k_2''$  хорошо описывается уравнением Аренниуса (рис. 4); кажущаяся энергия активации  $20,6 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$ .

Из изложенного следует, что специфика кислотно-катализируемой гидролитической полимеризации КЛ определяется протеканием стадии роста цепи одновременно по двум принципиально различным механизмам — по механизму ступенчатой полимеризации, заключающемуся в катализируемом  $\text{--COOH}$ -группами аминолизе мономера нейтральными аминогруппами, и по конденсационно-гидролитическому механизму с участием аммониевых и амидиниевых ионов.

Соотношение вкладов этих механизмов в общую скорость реакции зависит, очевидно, от влажности расплава, кислотности и концентрации катализатора, и поэтому трактовка экспериментальных данных в терминах какого-то одного механизма должна даваться с известной осторожностью.

В частности, необходимо признать, что и общепринятая точка зрения на механизм гидролитической полимеризации, и точка зрения авторов ра-

бот [9, 10, 14], подчеркивающая роль амидинов, равно справедливы, но первая относится только к реакции, активируемой  $\text{H}_2\text{O}$  и водными растворами карбоновых кислот, а вторая — только к реакции, активируемой концентрированными растворами сильных кислот. Обоснованность подобного вывода становится вполне очевидной, если принять во внимание тот факт, что концентрация заряженных основных групп быстро убывает при увеличении влажности расплава, содержащего даже такие сильные кислоты, как  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [11, 15].

В этой связи любопытно отметить, что сопоставление  $[=\text{NH}^+]$  с концентрацией  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (табл. 2) свидетельствует об увеличении кислотности катализатора в присутствии ПЭГ до значений, соответствующих полной ионизации в условиях реакции первой группы и появлению аниона  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

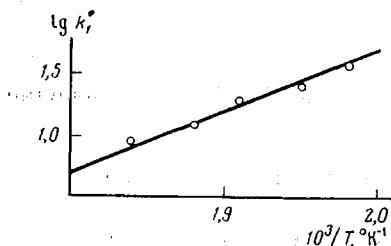


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_1'$  от температуры

При этом «механизм» действия сокатализатора сводится, очевидно, исключительно к изменению степени сольватации ионов, так как, судя по практическому равенству концентраций кислых и основных концевых групп и малой разнице в значениях  $[\text{H}_2\text{O}]_p$ , найденных экспериментально и рассчитанных по уравнению \*

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_o - [n] + [= \text{NH}], \quad (16)$$

компоненты катализитической системы практически не участвуют в побочных реакциях.

Своебразие рассматриваемой реакции, заключающееся в быстром достижении стационарной концентрации не только активных, но и всех цепей (рис. 2, 3), является следствием необратимости стадии кислотного гидролиза мономера и уменьшения различий в константах скоростей гидролиза амидных групп цикла и линейных цепей.

Действительно, пренебрегая некатализируемыми реакциями гидролиза и конденсации и учитывая необратимость реакции (2), можно записать

$$\frac{d[n]}{dt} = k_2[\text{КЛ}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{PO}_4] + k_4[-\text{NHCO}-][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{PO}_4] - k_4'[-\text{NH}_2][-\text{COOH}][\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (17)$$

Здесь  $k_4$  и  $k_4'$  — константы скоростей катализируемой реакции (6). Полагая далее, что  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$ ,  $[-\text{COOH}] = [n]$ ,  $[-\text{NH}_2] = [n] - \beta[\text{H}_3\text{PO}_4]_o$ , а  $[-\text{NHCO}-] = [\text{КЛ}]_o - [\text{КЛ}]$ , для условий стационарности будем иметь

$$[n] = \frac{\beta}{2}[\text{H}_3\text{PO}_4]_o + \sqrt{\frac{\beta^2}{4}[\text{H}_3\text{PO}_4]_o^2 + \frac{[\text{H}_2\text{O}](k_4[\text{КЛ}]_o + (k_2 - k_4)[\text{КЛ}])}{k_4'}} \quad (18)$$

Очевидно, что при  $(k_2 - k_4)[\text{КЛ}] \ll k_4[\text{КЛ}]_o$  равновесная концентрация цепей не зависит от конверсии мономера, а уменьшение критической величины последней является следствием уменьшения разности  $(k_2 - k_4)$ .

\* Уравнение (16) отражает тот факт, что цепи, содержащие амидиновые фрагменты, формальюно образуются без участия молекул воды, а ионизация основных групп приводит к увеличению числа цепей только за счет дополнительного расхода  $\text{H}_2\text{O}$ .

Использовали КЛ, соответствующий по чистоте ГОСТ 7850-74, 85%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ПЭГ классификации х.ч.

Подготовку исходных веществ и полимеризацию КЛ в ампулах проводили по методике [16].

Непрореагировавший мономер сублимировали из предварительно высушенного над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение 2 суток образца реакционной массы в вакууме (остаточное давление ~66,5 Па) при 150° в течение 2 час. [17],  $\text{H}_3\text{PO}_4$  экстрагировали 30%-ным водным пиридином и титровали 0,04 н. КОН [18], карбоксильные группы определяли титрованием ПКА в горячем бензиловом спирте в присутствии крезолового красного [17], а сумму основных групп – потенциометрическим титрованием в смеси фенол – тетрахлорэтан. Амидиновые группы титровали в том же растворителе после предварительного ацилирования –  $\text{NH}_2$ -групп уксусным ангидридом при 50° в течение 1 часа (условия ацилирования отрабатывались на  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоте и ПКА, полученным полимеризацией капролактама в присутствии только  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Ошибки в определении  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и амидиновых групп равны  $\sim \pm 6\%$ .

Влажность капролактама и ПКА определяли методом Фишера [11], используя в качестве растворителя смесь фенол – метанол (85 : 15 по объему).

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию  
24 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Ю. С. Пайкачев, А. Н. Быков, Высокомолек. соед., A18, 1082, 1076.
2. С. М. Скуратов, А. А. Стрелихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Уч. зап. МГУ, 1953, вып. 164, стр. 87.
3. F. Geleji, A. Szafner, J. Polymer Sci., 58, 955, 1962.
4. G. Reinisch, U. Gohlke, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 87, 1968.
5. Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Ю. С. Пайкачев, Н. В. Шоличев, Е. Н. Лютая, Химия и химич. технология, 19, 1105, 1976.
6. Э. В. Хаиг, Кандидатская диссертация, Мытищи, ВНИИВ, 1948.
7. Авт. свид. 516708, Бюлл. изобретений, 1976, № 21, 92.
8. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований «Химия», 1964, стр. 137.
9. Z. Csürös, I. Rusznak, G. Bertalan, J. Körösi, Makromolek. Chem., 137, 9, 1970.
10. Z. Csürös, I. Rusznak, G. Bertalan, P. Anna, J. Körösi, Makromolek. Chem., 160, 27, 1972.
11. G. Reinisch, U. Gohlke, Faserforsch. und Textiltechn., 23, 515, 1972.
12. Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников, Ю. С. Пайкачев, Труды ИХТИ, Иваново, 1973, вып. 16, стр. 50.
13. Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, В. М. Харитонов, Высокомолек. соед., A16, 2780, 1974.
14. Д. Берглан, И. Руснак, А. Петер, Полиамиды-75, Хрудим, 1975, стр. 295.
15. Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Т. С. Усачева, Ю. С. Пайкачев, Н. В. Шоличев, Е. Н. Лютая, Химич. волокна, 1976, № 6, 28.
16. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Харитонов, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., A13, 1109, 1971.
17. G. Reinisch, U. Gohlke, Faserforsch. und Textiltechn., 23, 415, 1972.
18. Н. В. Шоличев, Кандидатская диссертация, Иваново, Химико-технол. ин-т 1975.

#### HYDROLYTIC POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM CATALYZED BY $\text{H}_3\text{PO}_4$

Mizerovskii L. N., Silant'eva V. G.

#### Summary

The mechanism of hydrolytic polymerization of caprolactam catalyzed by concentrated  $\text{H}_3\text{PO}_4$  is considered with the use of some new experimental data. It is shown that this reaction proceeding as a first order reversible reaction is associated with the fact that the chains containing amidinium groups reach the steady-state concentration very quickly. It is suggested that the acid-catalyzed hydrolytic polymerization of caprolactam always proceeds by two mechanisms simultaneously: with participation of nonionized  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{COOH}$  groups and with participation of ammonium and amidinium ions, the contribution of these mechanisms to the overall reaction rate depending on the moisture content in the melt, the acidity and concentration of catalyst.