

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. СКУРАТОВ, В. В. ВОЕВОДСКИЙ, А. А. СТРЕПИХЕЕВ,
Е. Н. КАНАРСКАЯ, Р. С. МУРОМОВА и Н. В. ФОК

КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭНАНТОЛАКТАМА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 XII 1953)

В наших сообщениях (¹, ²) изложены результаты исследования зависимости кинетики реакции полимеризации ϵ -капролактама от количества добавленного активатора (воды) и от температуры. Исследование кинетики проводилось калориметрическим методом, что давало возможность в каждом опыте измерять и интегральный тепловой эффект реакции. На основании полученных данных нами была предложена вероятная схема реакции. Математический анализ этой схемы приводил к следствиям, находящимся в хорошем соответствии с опытными данными.

В настоящем сообщении будут изложены результаты проведенного аналогичным образом исследования кинетики и теплового эффекта реакции полимеризации ζ -энантолактама. Методика проведения работы описана ранее (¹). Энантолактама был синтезирован из суберона, полученного методом расширения цикла (действием диазометана) из циклогексанона. Препарат очищался многократным фракционированием при пониженном давлении в токе сухого очищенного от кислорода азота. Т. пл. чистого энантолактама 39°; т. кип. 132° при 3 мм рт. ст. На рис. 1 даны кинетические кривые полимеризации ζ -энантолактама с различным содержанием воды при 231,5°. Количество добавляемой к энантолактаму воды соответствовало по молярным процентам тому количеству воды, которое добавлялось к капролактаму при изучении кинетики его полимеризации (²). В табл. I приведены числовые данные (кривые полимеризации энантолактама при различных температурах на рис. 1 не приведены).

Таблица 1

Вода, вес. %	Т-ра в °C	Индукцион- ный период, мин.	Максим. скорость, усл. ед./г*	Время до- стижения максим. скорости	% полиме- ризации в макси- муме	Продол- жит. реакции	Тепловой эффект	
							кал/г	ккал/моль
1,76	231,5	30	155	1 ч. 50 м.	32,2	8 ч.	40,5	5,14
1,29	231,5	25	121	2 ч. 22 м.	31,5	9 ч. 30 м.	40,2	5,11
0,86	231,5	40	84	2 ч. 53 м.	28,5	15	40,3	5,12
0,68	231,5	60	65	4 ч.	31,3	20	38,9	4,94
0,43	231,5	30	43	4 ч. 45 м.	31,6	20	41,5	5,27
1,76	240,1	30	243	1 ч. 20 м.	30,6	9 ч. 10 м.	44,6	5,66
1,76	220,2	20	97	2 ч. 26 м.	30,0	11	39,9	5,07
1,76	210,2	30	68	3 ч. 35 м.	30,4	15	41,0	5,21
Средн.							40,9± ±2,8%	5,19± ±2,8%

* 1 усл. единица равна скорости $0,71 \cdot 10^{-8}$ мол/сек.

Рассмотрение опытного материала позволяет сделать следующие заключения. Реакция полимеризации энантолактама (так же как и капролактама) имеет автокаталитический характер. На всех кривых видно наличие индукционного периода (несколько меньшего, чем в соответствующих опытах с капролактамом). Время достижения максимальной

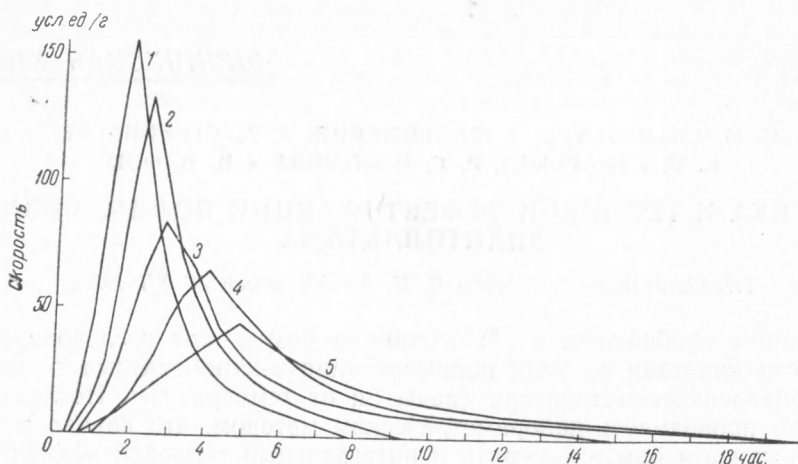


Рис. 1. Кинетика полимеризации ζ -энантолактама с различным количеством воды при температуре 2315°. 1—1,76 вес.% воды, 2—1,29 вес.%, 3—0,86 вес.%, 4—0,68 вес.%, 5—0,43 вес.%

скорости резко зависит от количества добавленной к лактаму воды, но в опытах с энантолактамом она на $\sim 30\%$ меньше, чем в соответствующих опытах с капролактамом. Процент превращения лактама в момент максимума скорости оказался независимым от количества добавленной к лактаму воды и равным 30—32%, в отличие от 42% для капролактама.

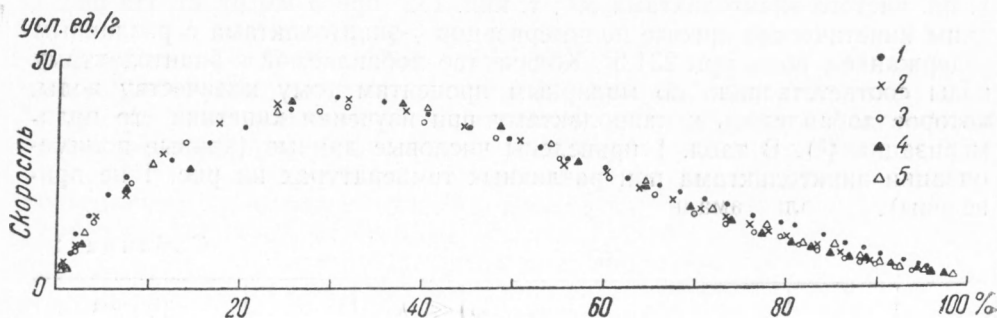
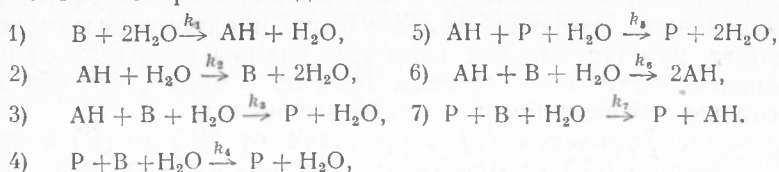


Рис. 2. 1—0,43 вес.% воды, 2—0,68 вес.%, 3—0,86 вес.%, 4—1,29 вес.%, 5—1,76 вес.%

Кинетические кривые в координатах скорость — процент превращения, так же хорошо как и для капролактама, могли быть трансформированы пропорционально (H_2O). Результат такой трансформации приведен на рис. 2. Тепловой эффект реакции полимеризации энантолактама оказался, как и для капролактама, независимым от концентрации воды и температуры, но по величине на ~ 2 ккал большим. Это обусловлено, по нашему мнению, большим (на ~ 2 ккал) напряжением цикла энантолактама по сравнению с капролактамом.

Совместное рассмотрение опытного материала по кинетике полимеризации капролактама и энантолактама привело нас к некоторому уточнению и детализации предложенной нами ранее (2) схемы реакции.

Эта схема теперь выглядит так*:



Реакции 1 и 2 — обратимый гидролиз лактама. Процесс 3 — зарождение цепи полимера — образование линейного димера из аминокислоты и лактама. Процесс 4 — рост цепи полимера. Процесс 5 — взаимодействие аминокислоты и полимера, протекающее по поликонденсационному механизму. Процессы 6 и 7 — катализ реакции 1 функциональными группами, имеющимися в АН и Р.

При составлении вытекающих из предложенной схемы дифференциальных уравнений для изменения со временем концентраций В, АН и Р приняты (как и ранее (2)) следующие допущения:

1) Гидролиз лактама в отсутствие катализатора протекает столь медленно, что членом, содержащим k_1 , можно пренебречь по сравнению с остальными.

2) Исходя из того, что молекулы полимера содержат большое количество звеньев (порядка 100), можно считать, что уменьшение концентрации лактама со временем в основном определяется расходом его по реакции 4.

3) Концентрация АН достигает в начальной стадии реакции некоторого очень небольшого значения и остается далее постоянной ($d(AH)/dt = 0$), так как процессы ее образования и расхода компенсируются.

Тогда дифференциальные уравнения могут быть записаны так:

$$-\frac{d(B)}{dt} = k_4(P)(B)(H_2O); \quad \frac{d(P)}{dt} = k_3(AH)(B)(H_2O); \quad \frac{d(AH)}{dt} = 0,$$

откуда

$$(AH) = \frac{k_7(B)(P)}{k_2 + [k_3 - k_6](B) + k_5(P)}.$$

Для случая капролактама, исходя из того, что аминокaproновая кислота легко циклизуется, давая лактам (k_2 велико), можно считать, что в знаменателе последнего уравнения $k_2 \gg [k_3 - k_6](B) + k_5(P)$. Отсюда могут быть получены все выводы, изложенные ранее (2).

Для энантолактама, напротив, исходя из того, что циклизация аминокислоты значительно более затруднена и полимеризация протекает с большей скоростью, можно положить:

$$k_2 + [k_3 - k_6](B) \ll k_5(P).$$

Тогда

$$(AH) = \frac{k_7(B)}{k_5}, \quad \text{откуда} \quad -\frac{d(P)}{d(B)} = \frac{k_3 k_7(B)}{k_5 k_4(P)}.$$

Это приводит к следующему уравнению для скорости реакции по глубине превращения:

$$W = -\frac{d(B)}{dt} = A(H_2O)(B)\sqrt{(B_0)^2 - (B)^2}, \quad (1)$$

где $A = \sqrt{\frac{k_3 k_7 k_4}{k_5}}$, а (B_0) — исходная концентрация лактама.

* В приводимой схеме мы пользуемся обозначениями, принятыми ранее: В — молекула лактама; АН — молекула соответствующей этому лактаму ω -аминокислоты; Р — молекула полимера при любом числе звеньев больше, чем 2.

Из этого уравнения вытекают два следствия: 1) при одной и той же глубине превращения скорость должна быть пропорциональна концентрации воды; 2) максимальная скорость должна наблюдаться при 30% превращения исходного лактама. Из рис. 2 видно, что оба эти следствия хорошо согласуются с опытными данными.

Интегрирование уравнения (1) в пределах от (B') до (B) и от t' до t , где (B') равно $a(B_0)$ (a близко к единице) и t' — момент времени, когда $(B) = (B^1)^*$, приводит к следующему выражению:

$$\lg \frac{1 + \sqrt{1 - (B)^2 / (B_0)^2}}{1 - \sqrt{1 - (B)^2 / (B_0)^2}} = \frac{\rho_0}{2,3} + \frac{2A_1}{2,3}(t - t'), \quad (2)$$

где $\rho_0 = \ln \frac{1 + \sqrt{1 - a^2}}{1 - \sqrt{1 - a^2}}$ и $A_1 = A(H_2O)(B_0)$.

Из уравнения (2) следует, что для каждого опыта, проведенного при любой температуре и с различным количеством добавленной к энантолактаму воды, опытные данные в координатах

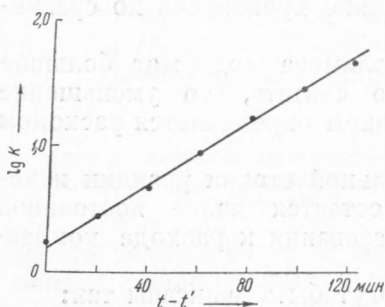


Рис. 3. ζ -энантолактамы + 1,76 вес. % воды; $T = 231,5^\circ$, $a = 0,97$; $t' = 60$ мин.

$$\lg \frac{1 + \sqrt{1 - (B)^2 / (B_0)^2}}{1 - \sqrt{1 - (B)^2 / (B_0)^2}}; (t - t')$$

должны ложиться на прямую. Из рис. 3 видно, что этот вывод также находится в соответствии с опытными данными. Таким образом, можно заключить, что уравнение (1) правильно описывает кинетику процесса полимеризации ζ -энантолактама с добавкой воды от 0,43 до 1,76 вес. % при температуре $231,5^\circ$.

Измерение кинетики полимеризации ζ -энантолактама (с добавкой 1,76 вес. % воды) при различных температурах показало, что скорость этой реакции изменяется с температурой в соответствии с законом Аррениуса. Эффективная энергия активации найдена равной 23 ккал/моль. Таким образом, кинетика реакции полимеризации ζ -энантолактама в зависимости от количества добавленной воды и температуры может быть выражена уравнением

$$W = A_0 e^{-23000/RT} (H_2O)(B) \sqrt{(B_0)^2 - (B)^2}.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Колл. журн., 14, в. 3, 185 (1952). ² С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеева и др., ДАН, 86, № 6, 1155 (1952).

* Интегрирование уравнения (1) от $(B) = (B_0)$ и $t_0 = 0$ невозможно, так как при его выводе мы пренебрегли скоростью процесса 1.