

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
КИСЛОТАМИ**

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

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики реакции полимеризации ϵ -капролактама при добавлении к нему, помимо активатора воды, кислотных катализаторов: масляной и фосфорной кислот в различных концентрациях*.

Образцы: капролактама очищались двукратной перегонкой при пониженном давлении в токе азота и высушивались до постоянного веса; вода и добавляемые в качестве катализатора кислоты предварительно тщательно очищались.

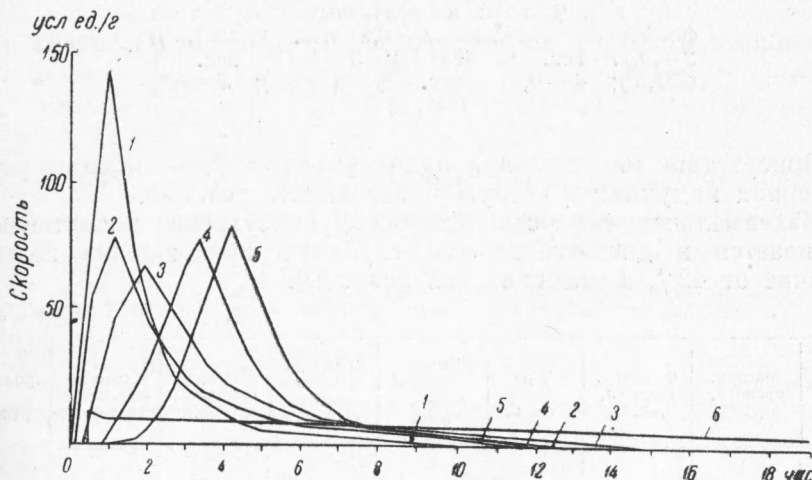


Рис. 1. Кинетика полимеризации ϵ -капролактама. 1—5—с 1,0 вес. % воды и различным количеством масляной кислоты: 1—1,56 вес. % (231,5°); 2—3,16 вес. % (210,0°); 3—1,56 вес. % (210,0°); 4—0,1 вес. % (231,5°); 5—0% (231,5°); 6—без воды, 4,43 вес. % масляной кислоты (231,5°)

Результаты измерений. На рис. 1 и 2 даны кинетические кривые полимеризации ϵ -капролактама с добавлением 1,0 вес. % активатора воды и масляной и фосфорной кислот в различных концентрациях. На обоих рисунках для сравнения нанесены кривые полимеризации ϵ -капролактама с добавлением 1 вес. % воды, но без добавления кислоты (кривые 5 на рис. 1 и 2). В табл. 1 приведены числовые данные.

* Методика работы и результаты исследования кинетики полимеризации капролактама в присутствии воды опубликованы ранее (1-3).

Рассмотрение опытных данных приводит к следующим заключениям.

1) В отсутствие воды, даже при добавлении кислоты в значительных концентрациях (см. рис. 1, 6), реакция протекает крайне медленно.

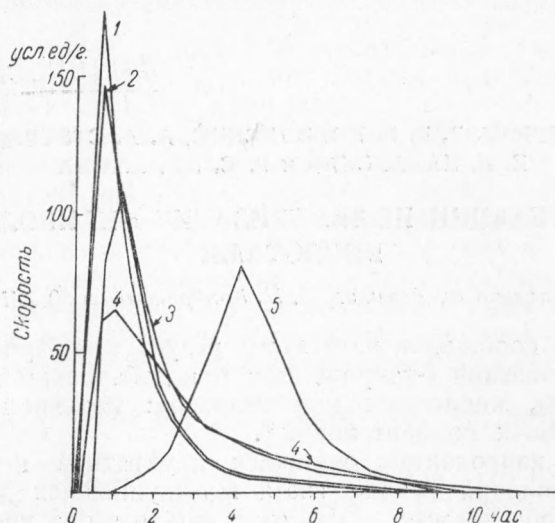


Рис. 2. Кинетика полимеризации ϵ -капролактама с 1,0 вес. % воды и различным количеством фосфорной кислоты: 1—0,51 вес. % (231,5°); 2—0,27 вес. % (231,5°); 3—0,12 вес. % (231,5°); 4—0,51 вес. % (210,0°); 5—0% (231,5°)

2) Присутствие кислоты при одновременном наличии воды уменьшает период индукции и общую длительность реакции.

3) Максимальная скорость реакции в присутствии кислоты резко увеличивается и достигается при глубинах превращения 25—30% (в отличие от 42% в реакциях без кислоты).

Таблица 1

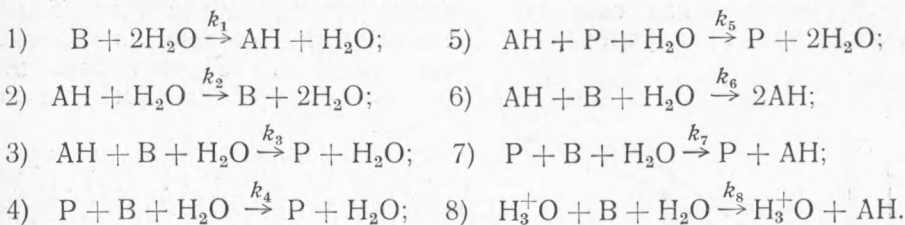
Вода, вес. %	Масляная кислота, вес. %	Фосфорная кислота, вес. %	Т-ра в °С	Индукционный период, мин.	Время достижения максим. скорости	Максим. скорость, усл. ед./г*	% полимеризации в максимуме	Продолжит. реакции
0	4,43	—	231,5	24	30 м.	13	Наблюдение велось 20 час. Реакция не закончена	
0,93	0,1	—	231,5	40	3 ч. 20 м.	77	42,6	11 ч.
1,01	1,56	—	231,5	0	1 00	143	25,7	10
1,01	1,56	—	210,0	24	1 55	66	28,4	13
1,01	3,16	—	210,0	4	1 08	78	25,5	15
1,01	—	0,12	231,5	10	1 04	120	28,7	9
1,08	—	0,27	231,5	10	40 м.	149	22,7	9
1,02	—	0,51	231,5	0	32	181	25,0	6 ч. 30 м.
1,01	—	0,51	210,0	10	1 ч. 04 м.	68	27,0	10 ч.

* 1 усл. ед. равна скорости $1,13 \cdot 10^{-8}$ моль/сек.

Исходя из того, что в отсутствие воды кислоты не катализируют этой реакции, естественно предположить, что катализ кислотой обусловлен в данном случае действием на процесс гидролиза лактама иона гидроксония, образующегося при диссоциации кислоты по урав-

нению: $\text{AcH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3^+\text{O}$, где AcH — молекула, а Ac^- — анион кислоты.

Учитывая этот процесс, принятую нами ранее схему реакции полимеризации ϵ -капролактама ⁽³⁾ можно для случая одновременного наличия воды и кислоты записать так *:



Проводя кинетический анализ этой схемы и учитывая ранее принятые допущения ⁽³⁾, имеем:

$$(\text{AH}) = \frac{k_7 (\text{P}) (\text{B}) + k_8 (\text{H}_3^+\text{O}) (\text{B})}{k_2}.$$

Основываясь на том, что присутствие кислоты оказывает на реакцию полимеризации ϵ -капролактама сильное каталитическое действие, можно положить, что $k_8 (\text{H}_3^+\text{O}) (\text{B}) \gg k_7 (\text{P}) (\text{B})$.

Тогда

$$-\frac{d(\text{P})}{d(\text{B})} = \frac{k_3 \cdot k_8 (\text{H}_3^+\text{O}) (\text{B})}{k_2 k_4 (\text{P})}. \quad (1)$$

Уравнение (1) приводит к уравнению для скорости реакции вида:

$$\omega = -\frac{d(\text{B})}{dt} = \sqrt{\frac{k_4 k_3 k_8}{k_2}} (\text{H}_3^+\text{O})^{1/2} (\text{H}_2\text{O}) (\text{B}) \sqrt{(\text{B}_0)^2 - (\text{B})^2}. \quad (2)$$

Обозначая $\sqrt{\frac{k_4 k_3 k_8}{k_2}} = A_k$ и считая, исходя из общих представлений об ионном равновесии, (H_3^+O) пропорциональной $\sqrt{(\text{AcH})}$, получим:

$$\omega = -\frac{d(\text{B})}{dt} = A'_k \sqrt{(\text{AcH})} (\text{B}) \sqrt{(\text{B}_0)^2 - (\text{B})^2}, \quad (3)$$

где $A'_k = A_k (\text{H}_2\text{O})^{5/4}$.

Таблица 2

Т-ра в °С	Вода, вес. %	Кислота	Концентрация кислоты c , вес. %	Максим. скорость реакции ω	Отношение концентрации кислоты c_1/c_2	$\sqrt[4]{\frac{c_1}{c_2}}$	Отношение максим. скоростей ω_1/ω
210,0	1,0	Маслян.	1) 3,16 2) 1,56	78 66	2,02	1,19	1,18
231,5	1,0	»	1) 1,56 2) 0,1	143 77	15,6	1,99	1,86
231,5	1,0	Фосфорн.	1) 0,51 2) 0,27	181 149	1,90	1,17	1,21
231,5	1,0	»	1) 0,51 2) 0,12	181 120	4,25	1,43	1,50
231,5	1,0	»	1) 0,27 2) 0,12	149 120	2,25	1,23	1,24

* Принятые в схеме обозначения: В — молекула капролактама; АН — молекула ω -аминокапроновой кислоты; Р — молекула полимера при любом числе звеньев, большем, чем 2.

Из уравнения (3) вытекают два следствия:

1) В присутствии кислоты максимум скорости реакции полимеризации капролактама должен наблюдаться при 30% превращения исходного лактама. Этот вывод, как видно из табл. 1, близко соответствует опытным данным.

2) Максимальная скорость реакции при прочих равных условиях должна быть пропорциональна корню четвертой степени из концентрации кислоты. Соответствие этого вывода опытным данным видно из табл. 2.

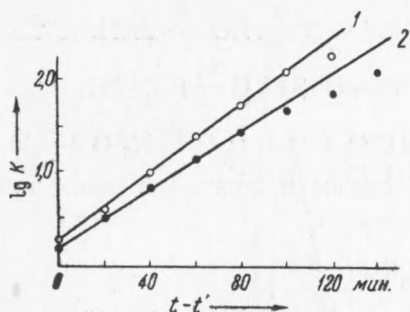


Рис. 3. 1 — ϵ -капролактамы + 1,0 вес. % воды + 1,56 вес. % масляной кислоты ($T = 231,5^\circ$; $\alpha = 0,97$, $t' = 20$ мин.); 2 — ϵ -капролактамы + 1,0 вес. % воды + 0,1 вес. % масляной кислоты ($T = 231,5^\circ$; $\alpha = 0,96$, $t' = 100$ мин.)

Наконец, проинтегрировав уравнение (3) в пределах от (B_1) до (B) и от t' до t , где $(B_1) = \alpha(B_0)$, причем α близко к 1, а t' — время, когда $(B) = (B_1)$, можно получить уравнение, из которого следует, что опытные данные, будучи отложены в координатах

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

должны укладываться на прямую линию.

На рис. 3 приведены два примера соответствия между этим выводом и опытными данными. Как видно из рисунка, опытные данные хорошо ложатся на прямую до глубины превращения $\approx 70\%$.

Таким образом, можно заключить, что принятая нами схема реакции вполне удовлетворительно описывает каталитическое действие кислот на процесс полимеризации ϵ -капролактама.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
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. Стрепихеев и др., ДАН, 86, № 6, 1155 (1952). ³ С. М. Скуратов, В. В. Воеводский и др., ДАН, 95, № 3 (1954).