

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
ОСНОВАНИЯМИ**

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

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования влияния сильных и слабых оснований (бутиламин и NaOH) на скорость реакции полимеризации ϵ -капролактама. Методика проведения работы изложена ранее (¹).

Образцы. Капролактамы очищались двукратной перегонкой при пониженном давлении и высушивались до постоянного веса. Вода, бутиламин и NaOH также предварительно очищались.

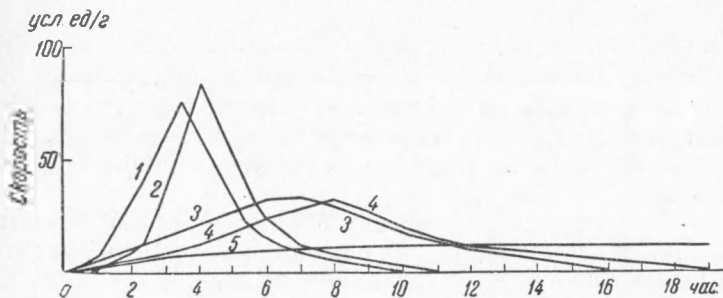


Рис. 1. Кинетика полимеризации ϵ -капролактама с содержанием 1,0 вес. % воды и различного количества n -первичного бутиламина: 1 — 1,32 вес. % (231,5°); 2 — 0% (231,5°); 3 — 2,74 вес. % (210,0°); 4 — 1,32 вес. % (210,0°); 5 — 3,95 вес. % без воды

Результаты измерений. На рис. 1 в координатах скорость — время даны кинетические кривые полимеризации ϵ -капролактама с добавлением 1,0 вес. % воды и различного количества бутиламина. На рис. 2 даны аналогичные кривые полимеризации ϵ -капролактама с 1,0 вес. % воды и различным количеством NaOH. На рис. 1 для сравнения приведена кривая полимеризации ϵ -капролактама с 1,0 вес. % воды (кривая 2).

В табл. 1 приведены числовые данные.

Рассмотрение опытных данных приводит к следующим выводам.

1) В отсутствие воды при добавлении основания (рис. 1, 5) реакция протекает крайне медленно.

2) При одновременном добавлении оснований и воды период индукции реакции резко уменьшается.

3) Максимальная скорость полимеризации в присутствии оснований изменяется по величине незначительно, но достигается за более

короткий промежуток времени и соответствует большей глубине превращения (45—50% вместо 42% при полимеризации ϵ -капролактама в присутствии воды).

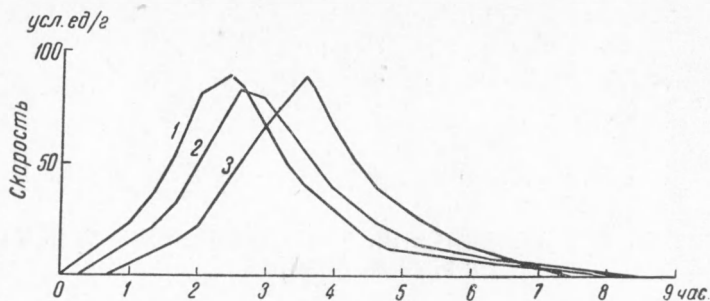
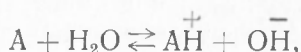


Рис. 2. Кинетика полимеризации ϵ -капролактама с 1,0 вес. % воды и различным количеством NaOH: 1—0,63 вес.%; 2—0,32 вес.%; 3—0,10 вес.%. $T = 231,5^\circ$

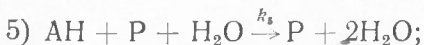
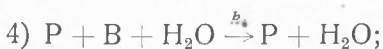
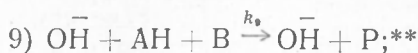
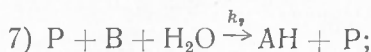
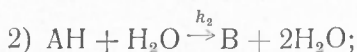
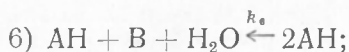
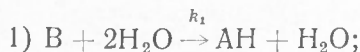
Так как в отсутствие воды основания не катализируют реакции (рис. 1, 5), естественно предположить, что катализ в данном случае обусловлен действием гидроксил-иона, образующегося в результате диссоциации основания по уравнению



где A — молекула, а AH^+ — катион основания.

Кроме того, основываясь на том, что в присутствии оснований максимальная скорость и общая продолжительность реакции изменяются лишь незначительно, можно предположить, что ион гидроксила катализирует не процесс гидролиза лактама, а процессы зарождения и роста цепи.

Поэтому принятую нами ранее схему реакции полимеризации ϵ -капролактама (2) можно для случая одновременного присутствия воды и основания записать в следующем виде *:



* Принятые в схеме обозначения: B — молекула капролактама, AH — молекула ω -аминокапроновой кислоты, P — молекула полимера при любом числе звеньев большем, чем 2.

** Элементарным процессом 8 в принятой схеме обозначается катализ реакции ионом H_3O^+ (см. (2)) при наличии в реакционной среде кислоты и воды.

Таблица 1

Вода, вес. %	NaOH, вес. %	Бутил-амин вес. %	Т-ра опыта в° С	Индукц. период в мин.	Время дости- жения макс. скорости	Макс. ско- рость, усл. ед./г* %	% поли- мериза и в макс- муме	Продолжит. реакции
0	—	3,95	231,5	0	11 ч. 20 м.	11	Наблюдение велось 21 ч. Реакция не закончена	
0,98	—	1,32	231,5	0	3 30	75	44,8	10 ч.
0,98	—	1,32	210,0	0	7 55	31	45,7	19
1,04	—	2,74	210,0	0	6 35	33	47,5	16
0,99	0,40	—	231,5	30	3 35	84	49,5	7 ч. 30 м.
0,99	0,32	—	231,5	8	2 56	98	47,0	8 30
1,03	0,63	—	231,5	0	2 36	91	48,1	8 ч.
0,98	0,60	—	240,0	12	1 50	121	49,0	7 ч. 20 м.
0,98	0,60	—	220,1	40	4 16	59	50,6	9 40

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

Первые 7 процессов этой схемы обсуждены ранее (3). Процессы 9 и 10 учитывают катализ ионом OH^- процессов зарождения (3) и роста цепи полимера (4).

Проводя кинетический анализ этой схемы и учитывая ранее сделанные допущения (3), получим для $-\frac{d(B)}{dt}$, $\frac{d(P)}{dt}$ и (АН) следующие выражения:

$$(\text{АН}) = \frac{k_7(P)(B)}{k_2 + k_9 \frac{1}{(\text{H}_2\text{O})} (\text{OH}^-)(B)} \quad \text{или} \quad (\text{АН}) = \frac{k_7(P)(B)}{k_2[1 + \mu(B)]},$$

$$\text{где } \mu = \frac{k_9}{k_2} \frac{1}{(\text{H}_2\text{O})} (\text{OH}^-);$$

$$\frac{d(P)}{dt} = k_3(B)(\text{АН})(\text{H}_2\text{O}) \left[1 + \mu \frac{k_2}{k_3} \right]; \quad (1)$$

$$-\frac{d(B)}{dt} = k_4(P)(B)(\text{H}_2\text{O}) \left[1 + \frac{k_{10}}{k_4(\text{H}_2\text{O})} (\text{OH}^-) \right]; \quad (2)$$

откуда

$$-\frac{d(P)}{d(B)} = \frac{k_3 k_7(B)}{k_2 k_4 \left[1 + \frac{k_{10}(\text{OH}^-)}{k_4(\text{H}_2\text{O})} \right]} \frac{1 + \mu \frac{k_2}{k_3}}{1 + \mu(B)}. \quad (3)$$

Если катализ основанием сильный, т. е. μ велико, то в биномах уравнения (3) можно пренебречь единицей и считать

$$\mu \frac{k_2}{k_3} \gg 1, \quad \mu(B) \gg 1.$$

Тогда получаем следующее уравнение для скорости реакции по глубине превращения:

$$w = -\frac{d(B)}{dt} = k_7(\text{H}_2\text{O})(B) [(B_0) - (B)]. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что максимальная скорость реакции в присутствии сильных оснований должна наблюдаться при 50% превращения лактама. Этот вывод хорошо согласуется с опытными данными по кинетике полимеризации ϵ -капролактама в присутствии гидроксида натрия (см. табл. 1).

В другом предельном случае, при очень малых значениях μ , т. е. при очень слабом катализе или при его отсутствии, можно положить

$$\mu \frac{k_2}{k_3} \ll 1, \mu(B) \ll 1.$$

Тогда максимальная скорость должна наблюдаться при 42% превращения лактама.

Таким образом при одновременном наличии в реакционной среде воды и оснований максимальная скорость реакции полимеризации ϵ -капролактама должна наблюдаться при проценте превращения, лежащем в пределах от 42 до 50. Это соответствует всей совокупности опытных данных (см. табл. 1).

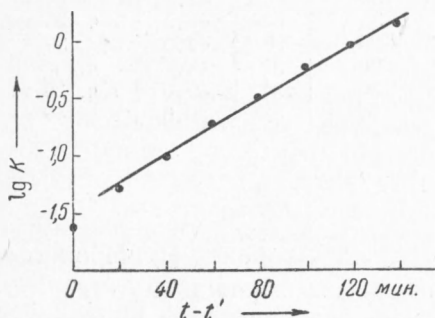


Рис. 3. ϵ -капролактама + 1,0 вес.% воды + 0,63 вес.% NaOH. $T = 231,5^\circ$ ($a = 0,98$ и $t' = 40$ мин.). При $t - t' = 140$ мин. $x = 62\%$

Принтегрировав уравнение (4) в пределах от (B_1) до (B) и от t' до t , где $(B_1) = a(B_0)$, причем a близко к единице, а t' — время, когда $(B) = (B_1)$, получаем уравнение, из которого следует, что данные каждого опыта, будучи отложены в координатах $\lg K = \lg \frac{(B)}{(B_0) - (B)}$; $(t - t')$, должны ложиться на прямую линию. Опытные данные подтверждают справедливость этого вывода (см. рис. 3).

Это дает возможность заключить, что принятая схема удовлетворительно описывает каталитическое действие оснований на процесс полимеризации ϵ -капролактама.

Исследование температурной зависимости кинетики реакции полимеризации ϵ -капролактама в присутствии 1,0 вес.% воды и 0,6 вес.% гидроокиси натрия показало, что скорость реакции изменяется с температурой в соответствии с законом Аррениуса. Эффективная энергия активации найдена равной 17 800 кал/моль.

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. Стрелихеев, Е. Н. Канарская, Колл. журн., 14, в. 3, 185 (1952). ² С. М. Скуратов, В. В. Воеводский и др., ДАН, 95, № 4 (1954). ³ С. М. Скуратов, В. В. Воеводский и др., ДАН, 95, № 3 (1954).