

УДК 541.64+678.675

**О ПРИЧИНЕ ВЫСОКОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА
В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ω -АМИНОКИСЛОТ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

**Б. А. Баграмянц, А. К. Бонецкая, Н. С. Ениколопян,
С. М. Скуратов**

В предыдущей статье [1] обсуждался вопрос о причине самоускорения, наблюдающегося в реакциях поликонденсации ω -аминокислот в твердой фазе. Другой характерной особенностью этой реакции является необычно высокий температурный коэффициент скорости реакции. При повышении температуры на 2° скорость реакции возрастает в 2—3 раза.

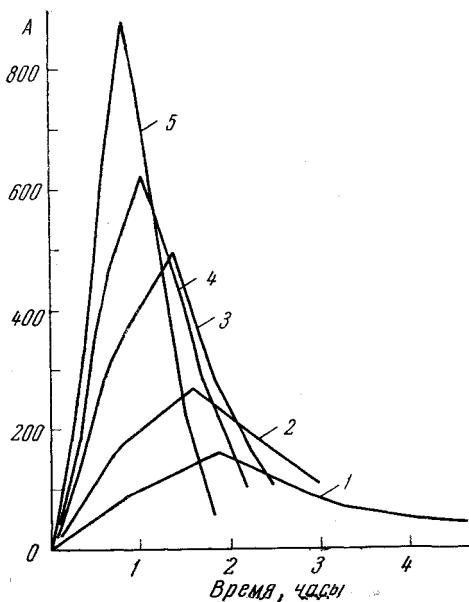


Рис. 1. Кинетика реакции поликонденсации АЭК при различных температурах:
1 — 181° , 2 — 182° , 3 — 183° , 4 — 184° , 5 — 185° .
A — Скорость реакции, условные единицы

скорость реакции — время и на рис. 2 в координатах: скорость реакции — степень превращения мономера в полимер. Как видно из рис. 2, скорость реакции при одинаковой степени превращения мономера в полимер резко возрастает с повышением температуры опыта.

В работе [1] нами было обосновано предположение о том, что наблюдаемое в этой реакции самоускорение объясняется увеличением в ходе

Полученные данные представлены на рис. 1 в координатах:

скорость реакции — степень превращения мономера в полимер. Как видно из рис. 2, скорость реакции при одинаковой степени превращения мономера в полимер резко возрастает с повышением температуры опыта.

реакции поверхности (S) границы фаз мономер — полимер, т. е.

$$w = k \cdot S, \quad (1)$$

где k — коэффициент пропорциональности. Величина его характеризует подвижность молекул мономера, обуславливающую возможность протекания реакции поликонденсации.

В той же работе обсуждался характер зависимости величины поверхности (S) от глубины превращения (X) мономера в полимер и было пока-

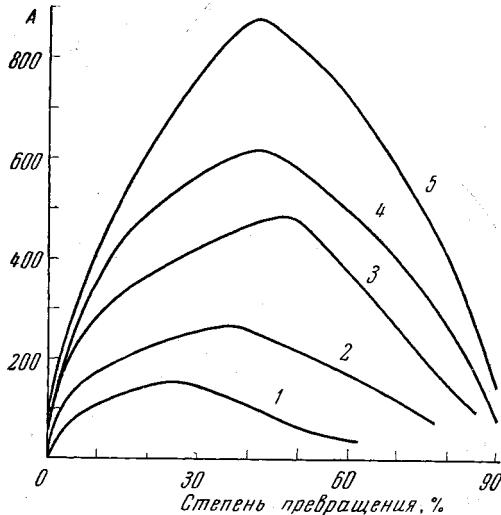


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости реакции поликонденсации АЭК от глубины превращения мономера в полимер при различных температурах.

Пояснение кривых см. рис. 1. A — Скорость реакции, условные единицы

Рис. 3. Зависимость величины поверхности раздела мономер — полимер (S) от глубины превращения (X) мономера в полимер при различном числе активных центров

S — Поверхность границы раздела, условные единицы (1 единица = $0.2 \pi R^2$). Цепь полимера зарождается в одном (1), двух (2) и трех (3) активных центрах

зано, что эта зависимость имеет тот же характер, что и экспериментально определенная скорость реакции поликонденсации от глубины превращения мономера в полимер. При этом расчет производился для случая, когда цепь полимера зарождалась в одном активном центре на поверхности кристалла мономера. В настоящей работе эти расчеты были продолжены в предположении, что зарождение цепи полимера происходит в нескольких активных центрах. На рис. 3 приведена эта зависимость для тех случаев, когда зарождение цепи происходит соответственно в одном, двух и трех активных центрах.

Если принять, что до достижения максимальной поверхности кривые, изображенные на рис. 3, можно аппроксимировать прямыми линиями, имеем:

$$S = aX, \quad (2)$$

где a — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от числа активных центров на поверхности кристалла мономера. Из уравнений (1) и (2) следует

$$w = k \cdot a \cdot X. \quad (3)$$

Таким образом, изменение скорости реакции с температурой при одной и той же степени превращения (X) мономера в полимер должно объясняться изменением с температурой коэффициентов k и a . Если эти

коэффициенты действительно являются константами, характерными для каждой температуры, тогда отношение скоростей реакции для двух сравниваемых температур, независимо от степени превращения мономера в полимер, должно быть постоянным.

В таблице приведены экспериментальные данные о скорости реакции поликонденсации АЭК кислоты при различных температурах и разных (до 40%) глубинах превращения мономера в полимер. В таблице даны

Степень превращения, %	Скорость, условные единицы (<i>w</i>) при					Отношение скоростей при различных температурах		
	185°		184°		183°		<i>w</i> _{185°}	<i>w</i> _{184°}
	<i>w</i> _{185°}	<i>w</i> _{184°}	<i>w</i> _{183°}	<i>w</i> _{182°}	<i>w</i> _{181°}	<i>w</i> _{185°}	<i>w</i> _{184°}	<i>w</i> _{183°}
10	403	355	285	174	108	1,41	2,04	2,64
15	515	432	331	200	126	1,55	2,16	2,62
20	597	485	362	220	143	1,65	2,20	2,53
25	681	524	389	237	156	1,75	2,21	2,49
30	748	558	418	252	--	1,78	2,21	--
35	820	587	444	265	--	1,84	2,21	--
40	868	612	466	--	--	1,86	--	--

также отношения скоростей реакции при температурах, отличающихся на 2°, для одинаковых глубин превращения. Как видно из приведенных данных, эти отношения, независимо от глубины превращения, остаются довольно постоянными. Таким образом, коэффициенты *k* и *a* действительно являются для каждой температуры постоянными.

Экспериментально определить значения коэффициентов *k* и *a* невозможно. Однако при помощи математических расчетов на упрощенных моделях удалось выразить коэффициент *k* через экспериментальные величины скорости (*w*) реакции и степени превращения (*X*) мономера в полимер. Путь этих расчетов таков: как и в работе [1], предполагается, что каждый кристалл мономера имеет форму шара, и процесс поликонденсации начинается в одной точке (активном центре) на его поверхности. Тогда по мере течения реакции поверхность границы раздела фаз мономер — полимер будет характеризоваться частью поверхности шара полимера, вписываемого в шар мономера. В этом случае поверхность границы раздела фаз мономер — полимер описывается уравнением для поверхности шарового сегмента, т. е.

$$S = \pi l^2 \left(2 - \frac{l}{R} \right), \quad (4)$$

где *l* — радиус шара полимера, частично вписываемого в шар мономера; *R* — радиус шара мономера.

Глубина превращения (*X*) мономера в полимер может быть выражена как отношение объема, занимаемого полимером в шаре мономера, к первоначальному объему шара мономера, т. е.

$$X = \frac{V_{\text{полимера}}}{V_{\text{шара мономера}}}. \quad (5)$$

Величину *V*_{полимера} можно вычислить как сумму объемов двух шаровых сегментов с радиусами *R* (шара мономера) и *l* (шара полимера). Величина *V* шара мономера равна $\frac{4}{3} \pi R^3$. Подставив эти величины в уравнение (5), получим выражение

$$X = \frac{1l^3}{2R^3} - \frac{3l^4}{16R^4}. \quad (6)$$

Для упрощения расчетов обозначим в уравнениях (4) и (6) величину *l/R* через *U* и переведем величины *k* и *S* в уравнениях (1) и (4) в безразмерную величину. Для этого в уравнении (1) умножим *k* и разделим *S*

на πR^2 и в уравнении (4) разделим левую и правую части равенства также на πR^2 .

Тогда формулы (1), (3), (4), (6) примут следующий вид:

$$w = \frac{dx}{dt} = k' S', \quad (7)$$

$$w = k' a' X, \quad (8)$$

$$S' = U^2(2 - U), \quad (9)$$

$$X = \frac{1}{2} U^3 - \frac{3}{16} U^4, \quad (10)$$

где $k' = k \cdot \pi R^2$, $S' = S / \pi R^2$.

Продифференцировав уравнение (10) по U и использовав уравнения (7) и (9), можно с помощью математических преобразований найти зависимость величины U от коэффициента k' и времени протекания реакции:

$$U = \frac{4}{3} k' \cdot t. \quad (11)$$

Подставив значение U в уравнение (10), получим выражение для степени превращения мономера в полимер, выраженное через коэффициент k' и время протекания реакции:

$$X = \frac{16}{27} (k')^3 (2t^3 - t^4 k'). \quad (12)$$

Продифференцировав уравнение (12) по t , найдем уравнение для скорости реакции:

$$w = \frac{dX}{dt} = \frac{16}{27} (k')^3 (6t^2 - 4t^3 k'). \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) выведены для случая, когда рассматривается единичный шар мономера, и реакция начинается в одном активном центре на поверхности шара мономера.

Если рассматривать не один шар мономера, а общее число шаров n , и считать, что реакция начинается не в одном активном центре, а в нескольких на поверхности каждого шара (N), то выражения (12) и (13) следовало бы умножить на величины n и N . Однако эти величины исключаются, если взять отношение уравнений (12) и (13). Это отношение имеет следующий вид:

$$\frac{X}{dX/dt} = \frac{2t - t^2 k'}{6 - 4t k'}. \quad (14)$$

Экспериментальные данные о степени превращения X для заданного момента времени и соответствующей скорости (dX/dt) позволяют найти значения коэффициента k' при различных температурах. Для глубины превращения $X = 10\%$, на рис. 4 дан график в координатах $\lg k'$ — $(1/T)$. Как видно из рисунка, точки хорошо ложатся на прямую. На этом же рисунке также для глубины превращения $X = 10\%$ дана полученная на основе опытных данных прямая зависимости логарифма скорости реакции от величины $1/T$. Как видно из рисунка, угловые коэффициенты этих прямых различны. Угловой коэффициент прямой $\lg w$ — $(1/T)$

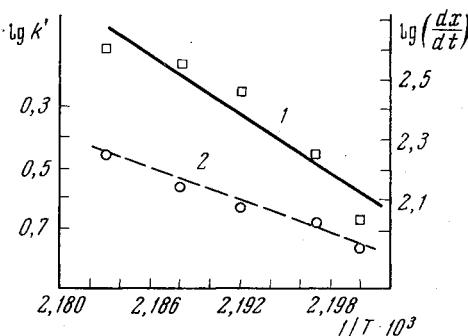


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости (1) и логарифма коэффициента k' (2) от величины $1/T$

больше, чем угловой коэффициент прямой $\lg k' - (1/T)$. Следовательно, изменение скорости реакции с температурой обусловлено изменением не только коэффициента k' .

Принимая во внимание уравнение (8), согласно которому изменение скорости с температурой при одной и той же степени превращения X связано с изменением с температурой коэффициентов k' и α' , можно заключить, что причиной различия в угловых коэффициентах прямых $\lg w$ и $\lg k'$ от $1/T$ является изменение с температурой коэффициента α' , который, как это следует из приведенного выше, зависит от числа активных центров на поверхности кристалла мономера.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что высокий температурный коэффициент скорости реакции связан с изменением с температурой коэффициентов k' и α' . Как было указано выше, коэффициент k' связан с подвижностью молекул мономера, а коэффициент α' — с числом активных центров на поверхности кристалла мономера.

Выводы

На основании кинетических данных для реакции поликонденсации ω -аминоэнантовой кислоты в твердой фазе при различных температурах обосновано предположение о том, что высокий температурный коэффициент скорости реакции связан с увеличением с ростом температуры подвижности молекул мономера и числа активных центров зарождения полимера на поверхности каждого кристалла мономера.

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Баграмянц, А. К. Бонецкая, Н. С. Ениколопян, С. М. Скуратов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 160.
2. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Ученые записки МГУ, 1953, стр. 164.

TO THE REASON OF HIGH TEMPERATURE COEFFICIENT AT ω -AMINOACIDS POLYCONDENSATION IN SOLID STATE

B. A. Bagramyants, A. K. Bonetskaya, N. S. Enikolopyan,
S. M. Skuratov

Summary

On the basis of the kinetic data on solid state polycondensation of ω -aminoenanthic acid at different temperatures it was given ground to the idea that high temperature coefficient of the reaction rate is connected with the increase of the monomer molecular motion and number of active centers of chain initiation on the surface of each monomer crystal with temperature.