

УДК 539.107:678.75

О РЕГУЛИРОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИКАПРОАМИДА

Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев

Как известно [1—3], для получения поликаапролактама (ПКА), определенного молекулярного веса, в мономер перед полимеризацией вводят регуляторы молекулярного веса — моно- и дикарбоновые кислоты, моно- и диамины, соли аминов и карбоновых кислот, сильные кислоты и основания, соли аминов и сильных кислот.

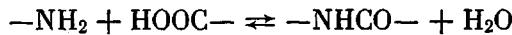
Взаимодействуя с одной или обеими концевыми группами ПКА, эти соединения обрывают растущие цепи за счет образования концевых алкил- или ариламидных групп или солеобразования.

Для оценки степени полимеризации (\bar{P}) ПКА, полученного в присутствии регуляторов, обычно [3, 4] используют в различном написании соотношение

$$\bar{P} = 100 / q, \quad (1)$$

в котором q — количество регулятора в мол. % от количества капролактама. При этом совпадение теории и эксперимента наблюдается только в присутствии, по крайней мере, 2 мол. %, регулятора [4, 5], а расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями \bar{P} при меньшем количестве регулятора объясняется, как правило, неконтролируемым обрывом цепи за счет примесей в капролактаме.

Однако следует иметь в виду, что регулирование молекулярного веса ПКА (как и других полиамидов) возможно и в отсутствие специальных веществ за счет обратимости реакции полiamидирования



В этом случае степень полимеризации ПКА определяется уравнением [6—9]:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (2)$$

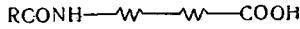
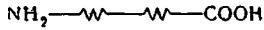
где K — константа амидного равновесия, m — концентрация воды при равновесии в молях на моль химического звена макромолекулы.

Поскольку получение абсолютно сухого расплава ПКА в лабораторных и, тем более, производственных условиях практически невозможно, то, очевидно, что пренебрегать влиянием обратимости реакции полiamидирования на степень полимеризации ПКА, полученного в присутствии регулятора, не следует. Действительно, регулятор обычно вводят в количестве 0,2—1 мол. % [2, 3], а содержание воды в расплаве ПКА в конце реакции составляет 1—2 мол. % (0,15—0,26 вес. %) [10]. В этих условиях \bar{P} полимера должен зависеть как от количества воды, так и количества регулятора. Поэтому несомненный интерес представляет установление количественной взаимосвязи между средним коэффициентом полимеризации ПКА, количеством введенного регулятора и равновесной концентрацией воды в расплаве полимера.

Настоящая статья касается теоретического рассмотрения соотношения

между указанными величинами для случаев использования в качестве регуляторов монокарбоновых кислот и моноаминов, дикарбоновых кислот и диаминов, солей аминов и амидов.

Вывод уравнений. Монокарбоновые кислоты и моноамины. При использовании в качестве регулятора монокарбоновых кислот должны образовываться макромолекулы ПКА двух типов:



а равновесные реакции в расплаве полимера можно представить схемами:



Если концентрация макромолекул (число цепей) в навеске полимера выражена в молях на осново-моль, то \bar{P} такого полимера равен $1/n$, где n — число цепей. В данном случае $n = [-\text{COOH}]_p$.

При равновесии концентрация концевых карбоксильных групп равна

$$[-\text{COOH}]_p = \frac{[-\text{NHCO}]_p (k' [\text{H}_2\text{O}]_p + k' [\text{RCOOH}]_p)}{k [-\text{NH}_2]_p + k_2 [-\text{NHCOR}]_p} \quad (6)$$

Здесь k , k_2 — константы скоростей взаимодействия концевых амино- и ациламиногрупп с концевыми карбоксильными группами; k' , k'_2 — константы скоростей гидролиза и ацидоза амидных связей макромолекул.

Полагая, что $[-\text{NHCO}]_p = 1$; $[-\text{NHCOR}]_p = [\text{RCOOH}]_0$ — $[\text{RCOOH}]_p = \Delta [\text{RCOOH}]_p$; $[-\text{NH}_2]_p = [-\text{COOH}]_p - \Delta [\text{RCOOH}]_p$ и подставляя эти значения в (6), после некоторых преобразований получим

$$[-\text{COOH}]_p = \frac{\left([\text{H}_2\text{O}]_p + \alpha \cdot \frac{k'_2}{k'} [\text{RCOOH}]_0 \right)}{K \left([\sim \text{COOH}]_p \left(1 - \frac{k_2}{k} \right) \Delta [\text{RCOOH}]_p \right)},$$

где

$$\alpha = \frac{[\text{RCOOH}]_p}{[\text{RCOOH}]_0}$$

В этом случае средний коэффициент полимеризации запишется в виде

$$\bar{P} = \frac{K \left(\frac{1}{P} - \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \right) \Delta [\text{RCOOH}]_p \right)}{[\text{H}_2\text{O}]_p + \alpha \frac{k'_2}{k'} [\text{RCOOH}]_0} \quad (7)$$

Приведя (7) к квадратному уравнению, решив его относительно \bar{P} и выбрав соответствующий корень, получим

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2 \left(1 - \frac{k_2}{k} \right)^2 \Delta [\text{RCOOH}]_p^2}{4 \left([\text{H}_2\text{O}]_p + \alpha \frac{k'_2}{k'} [\text{RCOOH}]_0 \right)^2} + \frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]_p + \alpha \frac{k'_2}{k'} [\text{RCOOH}]_0}}$$

$$-\frac{K \left(1 - \frac{k_2}{k} \right) \Delta [RCOOH]_p}{2' [H_2O]_p + a \frac{k_2'}{k'} [RCOOH]_0'}$$

По данным Коршака и Голубева [11], если избыток одного из компонентов не превышает 2 мол. %, равновесной реакцией ацидоза (5) можно пренебречь. В этом случае выражение для \bar{P} упрощается:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2 \Delta [RCOOH]_p^2}{4[H_2O]_p^2} + \frac{K}{[H_2O]_p} - \frac{K \Delta [RCOOH]_p}{2[H_2O]_p}}, \quad (8)$$

а зависимость a от \bar{P} запишется в виде уравнения

$$a = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K} \bar{P}} \approx \frac{K}{K_1 \bar{P}}, \quad (9)$$

которое легко выводится из равенства концентраций концевых аминогрупп, найденных из (3) и (4).

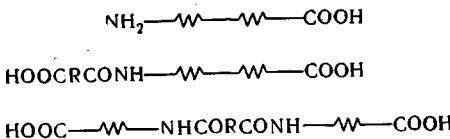
Объединяя уравнение (8) и (9), после некоторых преобразований получим выражение

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2 [RCOOH]_0^2}{4[H_2O]_p^2} + \frac{K(K [RCOOH]_0 + K_1)}{K_1 [H_2O]_p} - \frac{K [RCOOH]_0}{2[H_2O]_p}}, \quad (10)$$

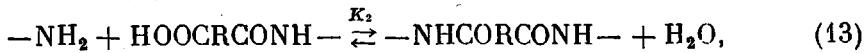
в котором \bar{P} является функцией только равновесного содержания воды в расплаве и начальной концентрации монокарбоновой кислоты.

Применяя все вышеуказанные рассуждения к ПКА, содержащему в качестве регулятора моноамин, получим для \bar{P} и a выражения, аналогичные (10) и (9).

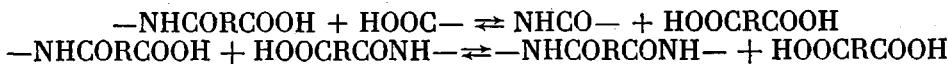
Дикарбоновые кислоты и диамины. В присутствии дикарбоновых кислот в расплаве ПКА должны образовываться макромолекулы трех типов



а равновесные реакции можно представить схемами:



если пренебречь реакциями ацидоза концевых амидных групп



Как следует из работ [12, 13] по амидному равновесию в полигексаметиленадипамиде, значения K_1 и K_2 для дикарбоновых кислот и алифатических диаминов должны быть практически одинаковы, тогда как для ароматических диаминов, основность одной из аминогрупп которых меньше основности концевой аминогруппы ПКА, они могут существенно различаться. В частности, на этом основано введение Богдановым с сотр. [4] концевых ароматических групп в ПКА.

Из уравнения (13) следует, что

$$\frac{[-\text{NHCORCONH}-]_p}{[-\text{NHCORCOOH}]_p} = \frac{K_1 [-\text{NH}_2]_p}{[\text{H}_2\text{O}]_p}$$

Если $[-\text{NH}_2]_p / [\text{H}_2\text{O}]_p > 0,1$, что вполне реально при практически интересных значениях \bar{P} (табл. 1), то $[-\text{NHCORCONH}-]_p \ll [-\text{NHCORCOOH}]_p$, так как K_1 имеет порядок нескольких сотен [6, 8, 11]. Другими словами, дикарбоновые кислоты в ПКА должны практически находиться в виде со-

Таблица 1

Влияние концентрации дикарбоновых кислот и воды на свойства равновесного поликапроамида

воды	концентрация, моль/осново-моль	\bar{P}			$\alpha \cdot 10^2, \%$	β^*	$\frac{[-\text{NH}_2]_p}{[\text{H}_2\text{O}]_p}$
		по (2)	по (1)	по (16)			
$5 \cdot 10^{-3}$	—	283	—	—	—	1,000	0,706
	$5 \cdot 10^{-4}$	—	2000	280	0,16	0,752	0,615
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	1000	272	0,22	0,570	0,535
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	200	164	1,30	0,101	0,224
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	100	94,5	4,33	0,029	0,120
	$2 \cdot 10^{-2}$	—	50	49,3	17,3	0,008	0,060
	$1 \cdot 10^{-2}$	200	—	—	—	1,000	0,500
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	2000	199	0,31	0,820	0,452
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	1000	196	0,37	0,670	0,410
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	200	142	1,56	0,172	0,207
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	100	89,5	4,32	0,056	0,118
	$2 \cdot 10^{-2}$	—	50	48,5	17,3	0,015	0,060

$$\beta = \frac{[-\text{NH}_2]_p}{[-\text{COOH}]_p}.$$

единения $\sim\text{NHCORCONH}\sim$ и, следовательно, концентрация свободной кислоты, которая определяется концентрацией формы $\sim\text{NHCORCOOH}\sim$, должна быть меньше, чем в случае монокарбоновых кислот.

Из уравнений (12) и (13) следует, что

$$\begin{aligned} [\sim\text{NH COR COOH}]_p &= \frac{[\sim\text{NH}_2]_p [\text{R}(\text{COOH})_2]_p K_1}{[\text{H}_2\text{O}]_p} = \\ &= \frac{[\sim\text{NHCORCONH}\sim]_p [\text{H}_2\text{O}]_p}{K_1 [\sim\text{NH}_2]_p}; \\ \alpha &\cong \frac{[\text{R}(\text{COOH})_2]_p}{[\sim\text{NHCORCONH}\sim]_p} = \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K_1 [\sim\text{NH}_2]_p} \right)^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Поскольку

$$\alpha = \frac{[\text{R}(\text{COOH})_2]_p}{[\sim\text{NHCORCONH}\sim]_p + [\sim\text{NHCORCOOH}]_p + [\text{R}(\text{COOH})_2]_p},$$

то выражение (14) должно давать несколько завышенные значения доли несвязанной кислоты.

В присутствии дикарбоновой кислоты число целей определяется соотношением:

$$n = \frac{[\sim\text{COOH}]_p + [\sim\text{NH}_2]_p}{2} = [\sim\text{COOH}]_p - (1 - \alpha) [\text{R}(\text{COOH})_2]_0,$$

a

$$\bar{P} = \frac{1}{[\sim\text{COOH}]_p - (1 - \alpha) [\text{R}(\text{COOH})_2]_0} \quad (15)$$

Если $\alpha \ll 1$, то концентрация карбоксильных групп при равновесии определяется только уравнением (11).

В этом случае, с учетом того, что $[\text{~NH}_2]_p = [\text{~COOH}]_p - 2(1 - \alpha)[\text{R}(\text{COOH})_2]_0$,

$$[\text{~COOH}]_p = (1 - \alpha)[\text{R}(\text{COOH})_2]_0 + \sqrt{(1 - \alpha)^2[\text{R}(\text{COOH})_2]_0^2 + \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}}$$

Подстановка этого выражения в (15) дает

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{(1 - \alpha)^2[\text{R}(\text{COOH})_2]_0^2 + \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}}} \quad (16)$$

Зависимость α от \bar{P} можно получить, исходя из уравнений (14) и (15)

$$\alpha = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p^2}{K_1^2(1/\bar{P} - (1 - \alpha)[\text{R}(\text{COOH})_2]_0)^2} \quad (17)$$

Если $\alpha \ll 1$, то

$$\alpha = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p^2}{K_1^2(1/\bar{P} - [\text{R}(\text{COOH})_2]_0)^2} \quad (18)$$

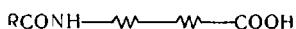
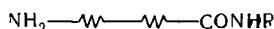
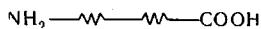
Совместное решение уравнений (16) и (18) приводит к очень громоздкому выражению, поэтому при расчетах удобнее пользоваться уравнениями (16) и (18), используя метод последовательных приближений, тем более, что, как видно из данных табл. 1, величиной α в уравнении (16) вообще можно пренебречь.

В случае диаминов, основность которых больше или равна основности концевой аминогруппы, выражение для \bar{P} и α аналогичны приведенным выше. Если же основность одной из аминогрупп диамина существенно меньше основности аминогруппы ПКА, то такой диамин должен реагировать практически как монофункциональное соединение, т. е. для \bar{P} и α должны быть справедливы уравнения (10) и (9).

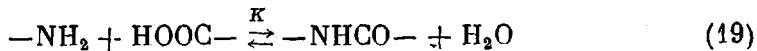
Амиды и соли аминов и карбоновых кислот. Действие амидов и солей аминов и карбоновых кислот как регуляторов молекулярного веса ПКА, в принципе, не должно отличаться, так как в условиях гидролитической полимеризации капролактама соли аминов перейдут в соответствующие амиды значительно раньше, чем образуется заметное количество ПКА.

Особенность амидных регуляторов состоит в том, что уменьшение молекулярного веса ПКА в их присутствии связано с протеканием реакции амидолиза и, следовательно, не должно приводить к нарушению эквимолекулярного соотношения между концевыми группами разного сорта.

В присутствии таких регуляторов образуются макромолекулы четырех типов



Равновесные реакции в расплаве в этом случае можно изобразить следующими схемами:



Реакциями ацидолиза и аминолиза свободного амида концевыми группами макромолекул и реакцией $-\text{NHCOR} + \text{R}'\text{NHCO} \rightleftharpoons -\text{NHCO}- + \text{RCONHR}'$ можно пренебречь.

Если допустить, что $K_1 \approx K_2$, то концентрации свободных кислоты и амина будут равны и, следовательно, будут равны концентрации концевых амино- и карбоксильных групп.

В таком случае число цепей равно

$$n = \frac{[-\text{COOH}]_p + [-\text{NH}_2]_p + [\text{RCONH}-]_p + [\text{R}'\text{NHCO}-]_p}{2} = [-\text{COOH}]_p + \Delta[\text{RCONHR}']_p = [-\text{NH}_2]_p + \Delta[\text{RCONHR}']_p \quad (23)$$

Здесь $\Delta[\text{RCONHR}']_p = [\text{RCONH}-]_p = [\text{R}'\text{HNCO}-]_p = [\text{RCONHR}']_0 - ([\text{RCOOH}]_p + [\text{RCONHR}']_p) = [\text{RCONHR}']_0 - ([\text{R}'\text{NH}_2]_p + [\text{RCONHR}']_p)$. С учетом (23) выражение для \bar{P} имеет вид:

$$\bar{P} = \frac{1}{[-\text{COOH}]_p + \Delta[\text{RCONHR}']_p} \quad (24)$$

Полагая, что при равновесии $[-\text{NH}_2]_p \gg [\text{R}'\text{NH}_2]_p$ концентрацию концевых карбоксильных групп можно выразить из (19):

$$[-\text{COOH}]_p = \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}}$$

Подстановка этого выражения в (24) дает

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}} + \Delta[\text{RCONHR}']_p} \quad (25)$$

Поскольку $[\text{RCOOH}]_p$ и $[\text{R}'\text{NH}_2]_p$ малы по абсолютной величине, реакцией (22) можно пренебречь. В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta[\text{RCONHR}']_p &= [\text{RCONHR}']_0 - [\text{RCOOH}]_p = \\ &= [\text{RCONHR}']_0 - [\text{RNH}_2]_p = (1 - \alpha)[\text{RCONHR}']_0 \end{aligned}$$

Из уравнений (19) и (20) следует, что

$$[\text{RCOOH}]_p = \frac{[\text{RCONHR}']_0 \sqrt{K[\text{H}_2\text{O}]_p}}{K_1 + \sqrt{K[\text{H}_2\text{O}]_p}}$$

и

$$\alpha = \frac{[\text{RCOOH}]_p}{[\text{RCONHR}']_0} = \frac{\sqrt{K[\text{H}_2\text{O}]_p}}{K_1 + \sqrt{K[\text{H}_2\text{O}]_p}} \quad (26)$$

Подстановка (26) в (25) дает окончательное выражение для степени поли-

меризации ПКА в присутствии воды и амидов

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{\frac{[H_2O]_p}{K}} + \left(1 - \frac{\gamma \bar{K} [H_2O]_p}{K_1 + \gamma \bar{K} [H_2O]_p}\right) [RCONHR']_0} \quad (27)$$

В литературе, насколько нам известно, нет каких-либо систематических сведений относительно зависимости константы амидного равновесия от силы кислоты и амина, хотя данные ряда авторов [6, 8, 12, 13] указывают на существование взаимосвязи между этими величинами. Исходя из этих данных, можно ожидать, что отношение K/K_1 для различных регуляторов в области температур 220–290° должно лежать в пределах 0,5–2,0 за исключением, по-видимому, тех случаев, когда используются амины, основность которых много меньше основности концевой аминогруппы ПКА, и сильные кислоты типа хлоруксусных.

Если отношение K/K_1 остается постоянным при переходе от монокарбоновой кислоты (моноамина) к дикарбоновой кислоте (диамину) и амиду (соли амина), то уравнения (10), (16) и (27) дают возможность количественно оценить различие в регулирующем действии этих соединений.

В табл. 1–3 приведены результаты расчетов \bar{P} и α для случаев использования в качестве регуляторов моно- и дикарбоновых кислот и амидов. При этом принято $\bar{K} = K_1 = 400$, что соответствует температуре 245° и равновесному содержанию воды $5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ моль/осново-моль [9].

Сопоставление значений \bar{P} , рассчитанных по уравнению (2) и уравнениям (10), (16) и (27), показывает, что в присутствии воды эффективность регуляторов разной природы различна. По возрастанию эффективности действия их можно расположить в следующий ряд: дикарбоновые кислоты (диамины), монокарбоновые кислоты (моноамины), амиды (соли аминов).

Таблица 2

Влияние концентрации монокарбоновых кислот и воды на свойства равновесного поликарбоамида

Концентрация, моль/осново-моль	воды	P			$\alpha, \%$	β
		по (2)	по (1)	по (10)		
$5 \cdot 10^{-3}$ (0,08 вес. %)	$5 \cdot 10^{-4}$	283	—	—	—	1,000
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	2000	264	0,38	0,867
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1000	246	0,41	0,754
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	2000	147	0,68	0,270
	$2 \cdot 10^{-2}$	—	100	91	1,10	0,100
	—	50	50	50	2,00	0,020
$1 \cdot 10^{-2}$ (0,16 вес. %)	$5 \cdot 10^{-4}$	200	—	—	—	1,000
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	2000	191	0,53	0,905
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1000	180	0,56	0,820
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	200	124	0,81	0,390
	$2 \cdot 10^{-2}$	—	100	84	1,19	0,170
	—	50	48	48	2,10	0,058

В последних двух случаях присутствие даже 0,05 мол. % регулятора уменьшает \bar{P} равновесного ПКА на 5–10%, что выходит за пределы ошибок определения \bar{P} по концевым группам. При этом зависимость \bar{P} от концентрации монокарбоновых кислот, представленная в табл. 2, качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными Маттеса [5] по полимеризации капролактама в присутствии бензойной кислоты (с учетом замечания Вилота [12] о том, что концентрация воды в этих опытах была более 1 мол. %). Наиболее полно должны «связываться» дикарбоновые кислоты и диамины, наименее — монокарбоновые кислоты и моноамины.

Из сравнения значений \bar{P} , рассчитанных по уравнению (1) и уравнениям (10), (16) и (27), следует, что даже весьма малые концентрации воды очень сильно сказываются на полимеризации ПКА, получаемого в присутствии регуляторов, особенно, когда концентрации последних малы.

Условия равенства значений \bar{P} , рассчитанных по этим формулам, легко получить, если выражение (1) приравнять соответственно к (10), (16) и (27).

Таблица 3

Влияние концентрации амидов и воды на свойства равновесного поликапроамида

Концентрация, моль/осново-моль		\bar{P}			$\alpha, \%$	β	$\frac{[\text{NH}_2]_p}{[-\text{NH}_2]_p^*}$
воды	регулятора	по (2)	по (1)	по (27)			
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	283	—	—	—	1,0	1,000
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	2000	248	0,35	1,0	0,875
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1000	221	0,35	1,0	0,780
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	200	117	0,35	1,0	0,412
	$2 \cdot 10^{-2}$	—	100	74	0,35	1,0	0,262
	—	—	50	42,6	0,35	1,0	0,150
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	200	—	—	—	1,0	1,000
	$1 \cdot 10^{-3}$	—	2000	182	0,50	1,0	0,910
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1000	167	0,50	1,0	0,832
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	200	100	0,50	1,0	0,500
	$2 \cdot 10^{-2}$	—	100	67	0,50	1,0	0,335
	—	—	50	40	0,50	1,0	0,200

* $[-\text{NH}_2]_p$ — концентрация аминогрупп в ПКА равного молекулярного веса, полученного в отсутствие регулятора.

После элементарных преобразований получим: монокарбоновые кислоты

$$(монаамины) [\text{RCOOH}]_0 = \sqrt[3]{\frac{K_1 [\text{H}_2\text{O}]_p}{K^2}}; \text{ ди карбоновые кислоты (диамины)} \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K} = 0; \text{ амиды (соли аминов)} [\text{RCONHR'}]_0 = \frac{K_1 + \sqrt{K [\text{H}_2\text{O}]_p}}{K}.$$

Из приведенных формул легко видеть, что если в случае монокарбоновых кислот (моноаминов) и амидов (солей аминов) возможны такие соотношения между концентрациями воды и регулятора, при которых уравнение (1) справедливо, то в случае ди карбоновых кислот (диаминов) уравнение (1) справедливо только при $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0$.

Уравнения (10), (16) и (27) показывают, что равновесный коэффициент полимеризации ПКА, получаемого в присутствии воды и регуляторов молекулярного веса, зависит как от количества введенного регулятора и концентрации воды при равновесии, так и от макромолекул ПКА и концевой амидной группы, образованной за счет взаимодействия макромолекул ПКА с регулятором.

В общем случае эти константы могут быть неравны, так как сила карбоновых кислот и аминов, обычно используемых в качестве регуляторов, существенно отличается от силы концевых групп ПКА и, следовательно, регулирующее действие карбоновых кислот и аминов, равно как их солей, должно в известной степени зависеть от констант и их диссоциации.

Введение регуляторов в ПКА (помимо непосредственного регулирования молекулярного веса) имеет также целью повышение его устойчивости (стабильности) к дополнительной поликонденсации при повторном плавлении в процессе формования изделий (в частности, волокон [1–3, 14]).

Повышение стабильности ПКА объясняется тем, что регуляторы блокируют одну или обе концевые группы макромолекулы ПКА и, следовательно, уменьшают их концентрацию в полимере и скорость дополнительной поликонденсации.

Качественно это хорошо согласуется с данными (см. табл. 1—3), согласно которым с увеличением концентрацииmono- и дикарбоновых кислот отношение $[-\text{NH}_2]_p / [-\text{COOH}]_p = \beta$ непрерывно уменьшается, а с уве-

Таблица 4

Зависимость устойчивости ПКА к дополнительной поликонденсации от типа и концентрации регулятора молекулярного веса

Регулятор	Концентрация регулятора, моль/осново-моль					
	0	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Монокарбоновая кислота (моноамин)	1,41	1,38	1,37	1,19	1,08	1,04
Дикарбоновая кислота (диамин)	1,41	1,405	1,39	1,16	1,06	1,02
Амид (соль амина)	1,41	1,36	1,32	1,17	1,10	1,06

личением концентрации амида (соли амина), хотя и остается постоянным, но уменьшается общее количество концевых групп по сравнению с полимером равного молекулярного веса, полученным без стабилизатора.

Из приведенных данных следует также, что β уменьшается быстрее при введении дикарбоновых кислот, чем монокарбоновых. Объяснение подобной закономерности вполне очевидно, так как в случае дикарбоновых кислот блокированные аминогруппы заменяются эквивалентным количеством карбоксильных, чего нет при введении монокарбоновых кислот. Очевидно также, что при использовании в качестве регуляторов моно- и диаминов картина должна быть аналогичной за исключением того, что β будет больше единицы.

На основании полученных в настоящей работе соотношений (10), (16) и (27) возможно количественное сравнение стабильности образцов равновесных ПКА, полученных в присутствии регуляторов и без них. При этом следует исходить из того, что направление процесса поликонденсация — гидролиз при повторном плавлении ПКА зависит от характера нарушения соотношения

$$K = \frac{[-\text{NHCO}-]_p [\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{COOH}]_p [-\text{NH}_2]_p}, \quad (28)$$

устанавливющегося в процессе полимеризации капролактама, при технологических обработках ПКА перед формированием изделий. При получении волокон нарушение этого соотношения происходит за счет удаления некоторой части линейных олигомеров ПКА в процессе экстракции водой низкомолекулярных циклических соединений и капролактама, т. е. за счет уменьшения знаменателя и изменения влажности полимера по сравнению с влажностью плава в конце реакции полимеризации и за счет изменения числителя.

Поскольку, как правило, имеет место дополнительная поликонденсация, можно заключить, что числитель выражения (28) уменьшается в большей степени, чем знаменатель. В таком случае, если допустить, что изменение концентрации концевых групп при экстракции стабилизированного и нестабилизированного ПКА одинаково, то в качестве критерия устойчивости ПКА к повторному плавлению можно выбрать отношение \bar{P} для образцов, полученных при разных равновесных концентрациях воды (чем меньше различие между \bar{P} , тем стабильнее полимер).

Для иллюстрации возможных соотношений в стабильности ПКА, полученных в присутствии различных регуляторов, в табл. 4 приведены значе-

ния отношений \bar{P} , рассчитанных для двух концентраций воды, принятых в табл. 1—3, в зависимости от концентрации и типа регулятора.

Как можно видеть, стабильность ПКА заметно повышается с увеличением концентрации регуляторов молекулярного веса, однако, судя по этим данным, ожидать резкого различия в стабильности равновесного ПКА, полученного в присутствии регуляторов различного строения, очевидно, нельзя. Поэтому имеющиеся в литературе [14] данные о существенном различии в стабильности ПКА, полученного в присутствии уксусной кислоты, *n*-бутиламина, уксуснокислого *n*-бутиламина и адипиновой кислоты, следуют рассматривать как относящиеся к полимерам, в которых при полимеризации капролактама амидное равновесие не было достигнуто.

Выводы

1. Проведено теоретическое рассмотрение действия регуляторов молекулярного веса поликапроамида различного строения.
2. Выведены уравнения, связывающие коэффициент полимеризации поликапроамида с равновесной концентрацией воды и концентрациямиmono- и бифункциональных регуляторов.
3. Показано, что наибольшее влияние на коэффициент полимеризации ПКА в присутствии воды оказывают амидные регуляторы и наименьшее — дикарбоновые кислоты и диамины.
4. Показано, что устойчивость равновесного поликапроамида к повторному плавлению мало зависит от типа использованного регулятора молекулярного веса.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
30 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговиц, Основы химии и технологии химических волокон, изд-во «Химия», 1964, т. II, стр. 38.
2. К. Е. Фишман, Н. А. Хрузин, Производство волокна капрон, изд-во «Химия», 1967, стр. 27.
3. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Грёбе, Синтетические полиамидные волокна, изд-во «Мир», 1966, стр. 101, 246.
4. М. Н. Боданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич. Высокомолек. соед., 8, 903, 1966.
5. A. Matthes, Makromolek. Chem., 5, 203, 1951.
6. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 5, 66, 1955.
7. P. H. Hermans, J. Appl. Polymer Sci., 5, 493, 1955.
8. O. Fukumoto, J. Polymer Sci., 22, 263, 1956.
9. A. B. Maggy, J. Chem. Soc., 1953, 796.
10. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Грёбе, Синтетические полиамидные волокна, изд-во «Мир», 1966, стр. 173.
11. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 186.
12. F. Wiloth, Makromolek. Chem., 15, 98, 106, 1955.
13. H. Ogata, Makromolek. Chem., 42, 52, 1960.
14. Л. Александру, М. Коман, Т. Ризеску, А. Попович, Химич. волокна, 1962, № 4, 4.

REGULATION OF POLYCAPROAMIDE MOLECULAR WEIGHT

L. N. Mizerovskii, Yu. S. Patkachev

Summary

Considering amide equilibrium in system polycaproamide (PCA) — water — regulator of molecular weight, dependences of polymerization degree on equilibrium concentration of water and on amounts of monocarboxylic acids (monoamines), dicarboxylic acids (diamines) and amides (amine salts) have been derived. In presence of water the regulators can be set in series such as dicarboxylic acids (diamines) < monocarboxylic acids (monoamines < amides (amine salts)). For each type of the regulators the efficiency has to be correlated with dissociation constants. Coming from equilibrium character of the reaction between end groups of PCA molecules, the reasons of additional polycondensation at repeated melting in course of fiber manufacturing have been considered. The stabilizing effects of the different stabilizers have been compared.

О П Е Ч А Т К А

В статье *Л. Н. Мизеровского и Ю. С. Пайкачева*, № 4, 1970 г., на стр. 764, 5-я строка сверху вместо «...[—NHCORCONH—]_p \leqslant [—NRCOR·COOH]_{p...}» следует читать «...[—NHCORCONH—]_p \geqslant [—NHCORCOOH]_{p...}»; на стр. 768, 12-я строка снизу вместо «...так и от макромолекул ПКА и концевой амидной группы, образованной за счет взаимодействия макромолекул ПКА с регулятором» следует читать «...так и от соотношения констант амидного равновесия внутренних амидных групп макромолекул ПКА и концевой амидной группы...»; на стр. 769, 12-я строка снизу вместо «...с влажностью плава в конце реакции полимеризации и за счет изменения числителя» следует читать «...с влажностью плава в конце реакции полимеризации, т. е. за счет изменения числителя».