

УДК 678.675 : 541(452 + 64 + 24)

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИКАПРОАМИДА

*Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкаев, В. М. Харитонов,
А. А. Колесников*

В предыдущем сообщении [1] на основании теоретического анализа равновесной системы поликапроамид (ПКА) — вода — регулятор молекуллярного веса были выведены соотношения между степенью полимеризации ПКА, содержанием воды при равновесии и количеством введенного регулятора.

Для моно- и дикарбоновых кислот эти соотношения имеют вид (1) и (2) соответственно

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2 [RCOOH]_0^2}{4[H_2O]_p^2} + \frac{K(K[RCOOH]_0 + K_1)}{K_1[H_2O]_p}} - \frac{K[RCOOH]_0}{2[H_2O]_p} \quad (1)$$

$$\bar{P} = 1 / \sqrt{[R(COOH)_2]_0^2 + [H_2O]_p / K} \quad (2)$$

Здесь K — константа амидного равновесия внутренних амидных групп ПКА, K_1 — константа амидного равновесия концевой амидной группы, возникающей при взаимодействии регулятора с макромолекулой ПКА, $[H_2O]_p$, $[RCOOH]_0$ и $[R(COOH)_2]_0$ — концентрация воды при равновесии и начальные концентрации моно- и дикарбоновых кислот (в молях на осново-молль) соответственно.

Поскольку в уравнениях (1) и (2) учитывается влияние на степень полимеризации равновесного ПКА как регулятора, так и воды, то они являются более общими, чем известные уравнения (3) и (4)

$$\bar{P} = \sqrt{K / [H_2O]_p}, \quad (3)$$

$$\bar{P} = 100 / q, \quad (4)$$

которые справедливы только в крайних случаях: при отсутствии регулятора (3) и воды (4).

Условия, при которых уравнения (1), (2) и (4) дают одинаковые значения \bar{P} , рассмотрены в предыдущем сообщении [1].

В данной статье сопоставлено регулирующее действие ряда моно- и дикарбоновых кислот и приведены результаты экспериментальной проверки применимости уравнений (1) и (2) для расчета степени полимеризации равновесного ПКА.

Результаты и их обсуждение

Известно, что при непрерывной полимеризации капролактама в трубе (НП) концентрация воды в расплаве полимера в конце реакции 0,15—0,20 вес. %, а температура 255—270° [2, 3]. Поэтому в настоящей работе сопоставление регулирующего действия карбоновых кислот проводилось применительно к этим условиям. Было поставлено несколько серий опытов, результаты которых суммированы в табл. 1—5.

Предварительными опытами было установлено, что время достижения равновесия (постоянства выхода полимера, концентрации концевых групп и вязкости раствора полимера) в системе ПКА — вода при 255° и $[H_2O]_0 = 0,20$ вес. % равно 30—35 час., что хорошо согласуется с данными Рамшюсселя [4], а константа равновесия равна 479. По литературным данным [5], $K = 500$ при $253,5^\circ$ и начальной концентрации воды 1—1,5 вес. %.

Константа амидного равновесия при 270° была рассчитана по K_{255° и K_{220° , заимствованной в работе [6], и оказалась равной 410.

В полном соответствии с имеющимися данными [6—8] различие между количеством концевых амино- и карбоксильных групп в равновесном ПКА составляет 2—4%, т. е. находится в пределах ошибки анализа.

Поскольку карбоновые кислоты ускоряют полимеризацию капролактама [9—12], время достижения равновесия в их присутствии должно уменьшаться. Специальными опытами было показано, что при введении в капролактам, кроме 0,2 вес. % воды, 0,5 мол. % уксусной кислоты время завершения реакции при 255° сокращается до 25—27 час. Полагая, что катализирующее действие других карбоновых кислот, использованных в работе, не уступает действию уксусной кислоты, время реакции во всех опытах принимали равным 28 час.

При расчете степени полимеризации ПКА, полученных в присутствии монокарбоновых кислот, использовали уравнение

$$\bar{P}_{\text{эксп}} = 1 / [-\text{--COOH}]_p, \quad (5)$$

а в присутствии дикарбоновых — уравнение

$$\bar{P}_{\text{эксп}} = 2 / [-\text{--COOH}]_p + [-\text{--NH}_2]_p \quad (6)$$

Поскольку весовая доля линейных водорастворимых олигомеров мала, по сравнению с долей циклов [13], но количество концевых групп, приходящихся на эту фракцию, достаточно велико, то для расчета количества NH_2 - и COOH -групп в ПКА использовали результаты титрования неэкстрагированных полимеров, отнесенные к доле линейных молекул в равновесном продукте, приближенно равной выходу полимера. Аналогичный метод расчета был использован ранее Вилотом [6].

Равновесную концентрацию воды вычисляли по уравнениям

$$[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1 / \bar{P} + [RCOOH]_0 \quad (7)$$

и

$$[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1 / \bar{P} + 2[R(COOH)_2]_0 \quad (8)$$

В этих уравнениях

$$[H_2O]_0 = [H_2O]' / \alpha \quad (9)$$

$$[RCOOH]_0 = [-\text{--COOH}]_p - [-\text{--NH}_2]_p \quad (10)$$

$$[R(COOH)_2]_0 = ([-\text{--COOH}]_p - [-\text{--NH}_2]_p) / 2, \quad (11)$$

где $[H_2O]'$ — количество воды, первоначально введенной в капролактам, в молях на моль, α — выход полимера.

Количеством воды в паровой фазе, объем которой составлял не более 15% от общего объема реакционной ампулы, пренебрегали [14, 15].

Теоретический избыток карбоксильных групп, приходящийся на основомоль, равен

$$[RCOOH]_0'' = [RCOOH]_0' / \alpha \quad (12)$$

и

$$[R(COOH)_2]_0'' = [R(COOH)_2]_0' / \alpha. \quad (13)$$

Здесь $[RCOOH]_0'$ и $[R(COOH)_2]_0'$ — количествоmono- и дикарбоновых кислот, первоначально введенных в капролактам (моль/моль).

Экспериментальные данные по влиянию mono- и дикарбоновых кислот на равновесную степень полимеризации и свойства ПКА приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние монокарбоновых кислот на степень полимеризации равновесного ПКА при 255° и $[RCOOH]_0'' = 5,62 \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль

| Образец, № | Кислота | $[H_2O]_0 \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[H_2O]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | HMC *, % | $\eta_{\text{отн}}$ в H_2SO_4 | $[NH_2]_0 \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p - [NH_2]_p$ | \bar{P} | | |
|------------|---------------------|--|--|----------|------------------------------------|--|--|-----------------------|------------------|---------------------|------------------------|
| | | | | | | | | | экспериментально | теоретически по (1) | найденное из уравнений |
| (4) | (3) | | | | | | | | | | |
| 1 | Без регулятора | 17,15 | 12,14 | 10,8 | 3,00 | 4,95 | 5,08 | — | 199 | — | — |
| 2 | Муравьиная | 15,80 | 10,44 | 11,0 | 2,34 | 5,36 | 8,40 | 3,04 | 119 | 156 | 329 |
| 3 | Уксусная | 16,40 | 12,46 | 10,8 | 2,13 | 3,92 | 8,92 | 5,00 | 112 | 122 | 200 |
| 4 | Масляная | 16,96 | 13,01 | 10,8 | 2,07 | 3,95 | 9,39 | 5,44 | 106 | 117 | 184 |
| 5 | Пальмитиновая | 15,25 | 11,63 | 10,8 | 2,07 | 3,60 | 9,21 | 5,61** | 109 | 119 | 179 |
| 6 | Стеариновая | 15,70 | 11,97 | 10,8 | 2,10 | 3,73 | 9,06 | 5,33 | 111 | 120 | 188 |
| 7 | Бензойная | 18,10 | 13,98 | 11,0 | 2,02 | 4,03 | 9,52 | 5,40 | 105 | 114 | 185 |
| 8 | Салициловая | 15,10 | 10,17 | 11,1 | 2,75 | 4,93 | 7,32 | 2,39 | 137 | 167 | 418 |
| 9 | 2,4-Диоксибензойная | 12,85 | 8,14 | 11,0 | 2,83 | 4,71 | 5,94 | 1,23 | 168 | 216 | 812 |
| 10 | Монохлоруксусная | 14,74 | 10,36 | 11,1 | 1,98 | 3,62 | 10,76 | 7,14 | 100 | 116 | 140 |
| 11 | Трихлоруксусная | 14,20 | 9,72 | 10,8 | 1,70 | 1,71 | 12,86 | 11,2 | 99 | 112 | 90 |
| | | | | | | | | | | | 219 |

* HMC — сумма циклических и линейных олигомеров, экстрагируемых из ПКА кипящей водой.

** $[RCOOH]_0'' = 5,87$ моль/осново-моль.

Таблица 2

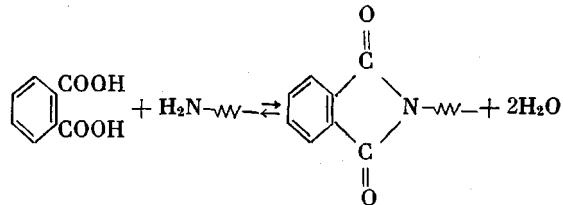
Влияние дикарбоновых кислот на степень полимеризации равновесного ПКА при 255° и $[R(COOH)_2]_0'' = 5,62 \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль

| Образец, № | Кислота | $[H_2O]_0 \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[H_2O]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | HMC, % | $\eta_{\text{отн}}$ в H_2SO_4 | $[NH_2]_0 \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p - [NH_2]_p$ | \bar{P} | | |
|------------|--------------|--|--|--------|------------------------------------|--|--|-----------------------|------------------|---------------------|------------------------|
| | | | | | | | | | экспериментально | теоретически по (2) | найденное из уравнений |
| (4) | (3) | | | | | | | | | | |
| 12 | Адипиновая | 15,20 | 17,01 | 10,9 | 2,00 | 3,15 | 13,07 | 9,92 | 123 | 129 | 202 |
| 13 | Себациновая | 12,60 | 14,98 | 10,9 | 2,05 | 2,60 | 12,57 | 9,97 | 132 | 134 | 201 |
| 14 | Азелайновая | 15,90 | 17,90 | 10,8 | 2,06 | 2,97 | 12,77 | 9,84 | 127 | 128 | 203 |
| 15 | Терефталевая | 13,20 | 14,34 | 10,7 | 2,26 | 3,47 | 12,68 | 9,22 | 124 | 140 | 217 |
| 16 | Фталевая * | 17,75 | 18,32 | 10,7 | 2,01 | 4,79 | 10,03 | 5,30 | 100 | 106 | 189 |
| | | | | | | | | | | | 162 |

* Как и в случае других дикарбоновых кислот, $[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1/\bar{P} + 2[R(COOH)_2]_0$.

Видно, что в присутствии всех кислот содержание водорастворимых низкомолекулярных фракций одинаково и не отличается от их количества в ПКА, полученном в присутствии только воды.

Следует отметить, что полимеры, полученные в присутствии трихлоруксусной,monoхлоруксусной и фталевой кислот, были окрашены: первые — в грязно-желтый, последний — в желтый цвет. Появление окраски связано, очевидно, с частичным разложением хлоруксусных кислот и участием фталевой кислоты в образовании фталимидов [16]



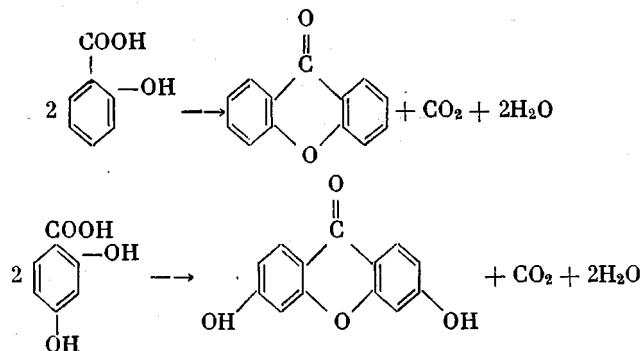
Образование концевых фталимидных групп подтверждается и сопоставлением количества концевых амино- и карбоксильных групп в этих образцах ПКА.

Из десяти рассмотренных монокарбоновых кислот пять — уксусная, масляная, пальмитиновая, стеариновая и бензойная — обладают одинаковым регулирующим действием, $[\text{--WW--COOH}]_p = [\text{--WW--NH}_2]_p \cong [\text{RCOOH}]_o$, а экспериментальные значения \bar{P} весьма удовлетворительно согласуются с рассчитанными по уравнению (1), хотя остаются систематически ниже последних на 8–11 %. Различие между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и \bar{P} , рассчитанными по уравнениям (3) и (4), как и следовало ожидать, весьма существенно.

Реулирующее действие муравьиной, салициловой и 2,4-диоксибензойной кислот выражено заметно слабее. В их присутствии разность между количеством карбоксильных и аминогрупп составляет 54,3; 42,2 и 21,4 % соответственно от теоретически ожидаемой величины, а расхождение между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и \bar{P} , рассчитанной по (1), исходя из фактической разности между $[\text{--WW--COOH}]_p$ и $[\text{--WW--NH}_2]_p$, достигает 18–24 %.

Малую эффективность этих кислот как регуляторов можно, очевидно, объяснить их склонностью к декарбоксилированию и другим побочным реакциям.

В частности, для салициловой и 2,4-диоксибензойной кислот характерно образование устойчивых циклов по реакции [17]



Если принять, что количество этих кислот, участвующих в образовании циклов, равно разности $[\text{RCOOH}]_o - ([\text{--WW--COOH}]_p - [\text{--WW--NH}_2]_p)$, то с учетом количества воды, выделяющейся в ходе циклизации, \bar{P} , рассчитанные по (1), оказываются равными 151 и 179 соответственно, вместо 167 и 216, указанных в табл. 2. В этом случае согласие между теорией и экспериментом становится весьма удовлетворительным ($\bar{P}_{\text{эксп}} = 0,91 - 0,94 \bar{P}_{\text{теорет}}$).

Следовательно, можно утверждать, что указанная выше реакция циклизации является основной побочной реакцией в случае использования салициловой и 2,4-диоксибензойной кислот.

Регулирующее действие моно- и трихлоруксусных кислот больше, чем следовало ожидать, исходя из наличия одной COOH-группы в молекулах этих кислот. Вероятно, указанные кислоты реагируют и по атомам галоида, выступая фактически как бифункциональные соединения.

Достоверность такого предположения подтверждается известным фактом [18] использования монохлоруксусной кислоты при получении карбоксиметилцеллюзы. Вместе с тем полная растворимость ПКА, полученных в присутствии трихлоруксусной кислоты, исключает образование заметного количества сшивок и, следовательно, дает основание считать, что трихлоруксусная кислота в исследуемых условиях является не более, чем бифункциональной.

Можно показать, что при учете реакции по атому галоида зависимость \bar{P} от концентрации воды и регулятора имеет вид

$$\bar{P} = 1 / \left[\sqrt{\left(\frac{1+2\alpha}{2} \right)^2 [\text{RCOOH}]_0^2 + \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}} + 0,5 [\text{RCOOH}]_0 \right], \quad (14)$$

где α — доля кислоты, прореагировавшей по атому галоида, равная отношению

$$\alpha = \frac{[\text{---COOH}]_p - [\text{---NH}_2]_p - [\text{RCOOH}]_0}{2 [\text{RCOOH}]_0} \quad (15)$$

При этом $[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 1 / \bar{P} + [\text{RCOOH}]_0$.

Полученные соотношения были использованы для анализа экспериментальных данных по регулирующему действию моно- и трихлоруксусной кислот. Как можно видеть из табл. 1, соответствие между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и $\bar{P}_{\text{теорет}}$ является вполне удовлетворительным. Различие в вязкости раствора полимера с трихлоруксусной и остальными алифатическими монокарбоновыми кислотами связано, по-видимому, с образованием разветвленных молекул за счет реакции трихлоруксусной кислоты с амидными группами ПКА.

В табл. 2 представлены данные по регулирующему действию дикарбоновых кислот. Видно, что влияние всех кислот, кроме фталевой, на \bar{P} равновесного ПКА аналогично, и наблюдается превосходное соответствие между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и $\bar{P}_{\text{теорет}}$. Как и в случае рассмотренных выше монокарбоновых кислот, некоторое занижение фактической разности между количеством COOH- и NH₂-групп, по сравнению с первоначальным избытком карбоксильных групп, можно, очевидно, объяснить частичным декарбоксилированием введенных кислот.

Фталевая кислота ведет себя как монофункциональное соединение за счет образования концевой фталимидной группы по указанной выше реакции. Это подтверждается найденным количеством COOH- и NH₂-групп, их разностью и хорошим совпадением между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и $\bar{P}_{\text{теорет}}$, а также соответствием между относительной вязкостью ПКА, полученного в присутствии фталевой кислоты, и ПКА, полученных в присутствии устойчивых монокарбоновых кислот.

Повышение температуры до 270° (табл. 3) приводит к увеличению количества НМС, но не сказывается на регулирующем действии моно- и дикарбоновых кислот: соответствие между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и $\bar{P}_{\text{теорет}}$ весьма удовлетворительное, а разность ($[\text{---COOH}]_p - [\text{---NH}_2]_p$) близка к величине первоначального избытка карбоксильных групп.

Увеличение концентрации карбоновых кислот до $11,24 \cdot 10^{-3}$ и $22,48 \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль (табл. 4) не влияет на количество НМС, но приводит к заметному уменьшению \bar{P} и относительной вязкости раствора. Причем соответствие между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и $\bar{P}_{\text{теорет}}$ становится заметно лучше.

Таблица 3

Влияниеmono- и дикарбоновых кислот на степень полимеризации равновесного ПКА при 270° и $[RCOOH]_0'' = [R(COOH)_2]_0'' = 5,62 \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль

| Образец, № | Кислота | $[H_2O]_0 \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[H_2O]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | HMC, % | η_{DTH} в H_2SO_4 | $[NH_2]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p - [NH_2]_p$ | \bar{P} | | | |
|------------|--------------|--|--|--------|--------------------------|--|--|-----------------------|------------------|--------------------------|-------------|--------|
| | | | | | | | | | экспериментально | теоретически по (1), (2) | расчитанное | |
| | | | | | | | | | | | по (4) | по (3) |
| 17 | Уксусная | 14,10 | 10,30 | 11,7 | 2,07 | 3,80 | 8,83 | 5,03 | 113 | 123 | 198 | 199 |
| 18 | Бензойная | 13,90 | 10,01 | 11,7 | 2,10 | 3,89 | 9,25 | 5,36 | 108 | 120 | 187 | 202 |
| 19 | Стеариновая | 15,30 | 11,33 | 11,6 | 2,09 | 3,97 | 9,52 | 5,55 | 105 | 114 | 180 | 190 |
| 20 | Адипиновая | 14,80 | 18,16 | 11,8 | 1,90 | 2,65 | 14,74 | 12,09 | 115 | 112 | 166 | 150 |
| 21 | Азеланиновая | 15,30 | 18,75 | 11,9 | 1,90 | 2,64 | 14,83 | 12,19 | 114 | 111 | 164 | 148 |
| 22 | Фталевая | 15,30 | 16,82 | 11,9 | 2,01 | 3,95 | 9,42 | 5,47 | 106 | 108 | 183 | 169 |

Таблица 4

Влияние концентрации mono- и дикарбоновых кислот на степень полимеризации равновесного ПКА при 255° и $[H_2O]_0' = 0,2$ вес. %

| Образец, № | Кислота | $[H_2O]_0 \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[H_2O]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | HMC, % | η_{DTH} в H_2SO_4 | $[NH_2]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p \cdot 10^3$, моль/осново-моль | $[COOH]_p - [NH_2]_p$ | \bar{P} | | | |
|------------|---------|--|--|--------|--------------------------|--|--|-----------------------|------------------|--------------------------|-------------|--------|
| | | | | | | | | | экспериментально | теоретически по (1), (2) | расчитанное | |
| | | | | | | | | | | | по (4) | по (3) |

$$[RCOOH]_0'' = [R(COOH)_2]_0'' = 11,24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/осново-моль}$$

| | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|----|----|----|-----|
| 23 | Уксусная | 15,32 | 12,56 | 10,7 | 1,76 | 2,77 | 13,71 | 10,94 | 73 | 77 | 91 | 195 |
| 24 | Бензойная | 15,72 | 12,96 | 11,0 | 1,76 | 2,74 | 14,03 | 11,29 | 71 | 75 | 89 | 192 |
| 25 | Стеариновая | 15,30 | 12,69 | 10,9 | 1,80 | 2,60 | 14,12 | 11,52 | 71 | 73 | 87 | 194 |
| 26 | Адипиновая | 16,35 | 25,63 | 10,9 | 1,70 | 2,13 | 24,96 | 22,83 | 74 | 74 | 88 | 137 |
| 27 | Азеланиновая | 15,90 | 25,12 | 10,8 | 1,73 | 2,06 | 24,60 | 22,54 | 75 | 75 | 89 | 138 |

$$[RCOOH]_0'' = [R(COOH)_2]_0'' = 22,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль/осново-моль}$$

| | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|----|----|----|-----|
| 28 | Уксусная | 15,95 | 14,03 | 10,8 | 1,50 | 1,92 | 24,27 | 22,35 | 41 | 42 | 45 | 185 |
| 29 | Бензойная | 13,50 | 11,51 | 11,0 | 1,51 | 1,99 | 24,53 | 22,54 | 41 | 42 | 45 | 204 |
| 30 | Стеариновая | 13,00 | 11,10 | 10,7 | 1,47 | 1,89 | 24,23 | 22,34 | 41 | 42 | 45 | 208 |
| 31 | Адипиновая | 12,40 | 32,38 | 10,7 | 1,50 | 1,61 | 44,80 | 43,19 | 43 | 43 | 46 | 122 |
| 32 | Азеланиновая | 13,75 | 33,58 | 10,7 | 1,47 | 1,74 | 44,82 | 43,08 | 43 | 43 | 47 | 120 |

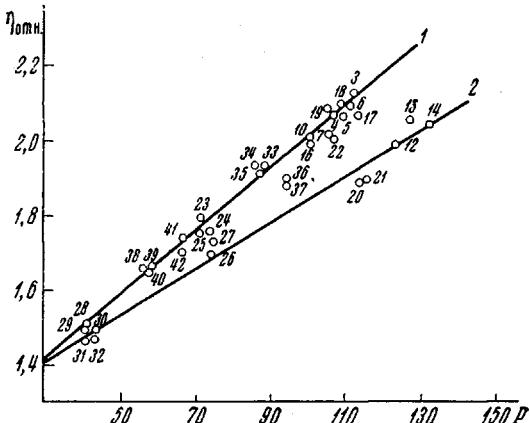
В полном соответствии с теорией [1] уменьшается также различие между $\bar{P}_{\text{аксп}}$ и \bar{P} , рассчитанными по уравнению (4), и увеличивается различие между $\bar{P}_{\text{аксп}}$ и \bar{P} , рассчитанными по (3), так как вклад регулятора в обрыв цепи начинает преобладать над вкладом воды. Напротив, с увеличением концентрации воды (табл. 5) начинают сближаться значения $\bar{P}_{\text{аксп}}$ и \bar{P} , рассчитанные по (3). При увеличении концентрации воды также имеет место значительное улучшение соответствия между $\bar{P}_{\text{аксп}}$ и $\bar{P}_{\text{теорет.}}$ что можно, очевидно, объяснить уменьшением ошибки в определении COOH-групп.

Провести вполне строгое сопоставление регулирующего действия карбоновых кислот с величиной их константы диссоциации на основании имеющихся данных не представляется возможным, так как кислоты, которые наиболее сильно отличаются по величине pK_a (трихлор-, монохлоруксусная, салициловая, 2,4-диоксибензойная и муравьиная), в значительной степени участвуют в побочных реакциях. Однако в первом приближении можно считать, что различие в регулирующем действии карбоновых кислот, pK_a которых лежит в интервале 2,8—4,8, определяется не константой диссоциации, а именно их склонностью к побочным реакциям (декарбоксилирование, циклизация и т. д.). Если кислоты не склонны или в равной мере склонны к этим реакциям, то их регулирующее действие практически одинаково.

В большинстве опубликованных работ [11, 19, 20] по изучению свойств ПКА, полученных в присутствии регуляторов, и в частностиmono- и дикарбоновых кислот, о молекулярном весе полимера судили по вязкости его раствора, принимая, что свойства макромолекулы в растворе не зависят от наличия в ней остатка регулятора.

Как можно видеть из рис. 1, в случае монокарбоновых кислот это положение вполне справедливо (вне зависимости от строения кислоты, соотношения регулятор : вода и температуры значения $\eta_{\text{отн}}$ ложатся на одну прямую в координатах $\eta_{\text{отн}} - \bar{P}$). В случае дикарбоновых кислот вязкости раствора ПКА почти всегда ниже, а на одну прямую ложатся значения $\eta_{\text{отн}}$ только для образцов, синтезированных с использованием одинаковых количеств воды. Увеличение концентрации воды приводит к тому, что вязкости растворов ПКА, полученных в присутствии mono- и дикарбоновых кислот, сближаются. Полимеры с терефталевой кислотой (табл. 2) дают более вязкие растворы, чем ПКА с алифатическими дикарбоновыми кислотами при равной среднечисленной степени полимеризации.

Следовательно, введение дикарбоновых кислот в макромолекулу ПКА заметно меняет ее гибкость, затрудняя оценку \bar{P} такого полимера по вязкости разбавленного раствора. Вместе с тем, увеличение гибкости макромолекул ПКА при введении в них остатка алифатической дикарбоновой кислоты должно иметь своим следствием понижение вязкости расплава полимера и соответственно улучшение условий его переработки.



Зависимость вязкости растворов экстрагированных ПКА в концентрированной серной кислоте от среднечисленной степени полимеризации:

1 — монокарбоновые кислоты, 2 — дикарбоновые кислоты. Цифры у точек соответствуют номерам образцов в табл. 1—5

Таблица б
Влияние концентрации воды на степень полимеризации равновесного ПКА при 255° и $[RCOOH]_0'' = [R(COOH)_2]_0'' = 5,62$ моль/осново-моль

| № Oeparee, % | Кислота | $[H_2O]_0 \cdot 10^3$, моль/осново- моль | $[H_2O]_0 \cdot 10^3$, моль/осново- моль | НМС, % | н H_2SO_4 | $[NH_2]_p \cdot 10^3$, моль/осново- моль | $[COOH]_p \cdot 10^3$, моль/осново- моль | P | |
|---------------------------|--------------|---|---|--------|-------------|---|---|--|---|
| | | | | | | | | $[COOH]_p - [NH_2]_p$ — экспери- ментально | расчитанное теорети- чески по (1), (2) |
| $[H_2O]_0' = 0,5$ вес. % | | | | | | | | | |
| 33 | Уксусная | 36,20 | 30,51 | 10,8 | 1,94 | 5,69 | 11,38 | 5,69 | 88 |
| 34 | Бензойная | 34,00 | 28,31 | 11,0 | 1,94 | 5,69 | 11,79 | 6,10 | 85 |
| 35 | Стеариновая | 36,20 | 30,61 | 16,8 | 1,92 | 5,59 | 11,46 | 5,87 | 87 |
| 36 | Алиптическая | 34,60 | 35,57 | 11,0 | 1,90 | 4,84 | 6,46 | 11,62 | 94 |
| 37 | Азелатиновая | 35,00 | 35,86 | 10,8 | 1,89 | 4,88 | 6,37 | 11,49 | 94 |
| $[H_2O]_0'' = 1,5$ вес. % | | | | | | | | | |
| 38 | Уксусная | 95,5 | 83,60 | 10,5 | 1,66 | 11,90 | 17,66 | 5,80 | 57 |
| 39 | Бензойная | 100,0 | 88,10 | 10,7 | 1,66 | 11,90 | 17,80 | 5,93 | 56 |
| 40 | Стеариновая | 100,0 | 88,20 | 10,5 | 1,66 | 11,76 | 17,67 | 5,91 | 57 |
| 41 | Алиптическая | 102,0 | 98,0 | 10,6 | 1,74 | 9,57 | 20,70 | 11,13 | 66 |
| 42 | Азелатиновая | 100,0 | 95,73 | 10,5 | 1,70 | 9,70 | 20,57 | 10,87 | 65 |

Экспериментальная часть *

Исходные вещества — капролактам и карбоновые кислоты, кроме муравьиной, уксусной и терефталевой,— подвергали дополнительной очистке сублимацией в вакууме, перегонкой или перекристаллизацией. Показатели чистоты всех веществ соответствовали приведенным в справочной литературе.

Полимеризацию проводили в ампулах, запаянных под вакуумом. Концентрацию воды в капролактаме перед полимеризацией определяли методом Фишера [21]. Температура в ходе реакции поддерживалась с точностью $\pm 0,3^\circ$.

Полученные полимеры измельчали на токарном станке в стружку и экстрагировали кипящей водой в течение 2 час. с однократной сменой воды после первого часа. Экстрагированные полимеры сушили сначала на воздухе при 75° , а затем в вакууме (остаточное давление $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$) при 80° .

Концевые аминогруппы определяли по известной методике [22], а карбоксильные — по методике, описанной нами ранее [23].

Относительную вязкость раствора, экстрагированного ПКА в серной кислоте ($d = 1,83$) при концентрации $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$, определяли в вискозиметре Оствальда — Пинкевича при $20,0 \pm 0,1^\circ$.

Выводы

Проведено сопоставление регулирующего действия 15mono- и дикарбоновых кислот. Показано, что если используемые в качестве регулятора молекулярного веса карбоновые кислоты не участвуют в побочных реакциях, то степень полимеризации равновесного полимера с достаточно высокой степенью точности может быть рассчитана по уравнениям (1) и (2).

Ивановский химико-технологический институт
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
7 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., А12, 761, 1970.
2. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Гребе, Синтетические полиамидные волокна, изд-во «Химия», 1967, стр. 173.
3. R. Schröth, P. Beuge, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 438, 1965.
4. H. K. Reimannschussel, J. Polymer Sci., 41, 457, 1959.
5. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2302, 1959.
6. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 5, 66, 1955.
7. P. H. Hermans, J. Appl. Chem., 5, 493, 1955.
8. T. G. Majury, J. Polymer Sci., 24, 488, 1957.
9. D. Heikens, P. H. Hermans, G. M. Want, P. Polymer Sci., 44, 437, 1960.
10. F. Wiloth, W. Dietrich, Makromolek. Chem., 15, 98, 1955.
11. A. Matthes, Makromolek. Chem., 5, 98, 1951.
12. С. М. Скуратов, В. В. Воеводский, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Докл. АН СССР, 95, 829, 1954.
13. Н. Д. Каторжнов, Химич. волокна, 1966, № 1, 3.
14. F. Wiloth, W. Dietrich, Makromolek. Chem., 21, 50, 1956.
15. А. В. Волохина, Химич. волокна, 1959, № 2, 16.
16. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепочные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 111.
17. Краткая химическая энциклопедия, изд-во «Советская энциклопедия», т. 4, 1965, стр. 734.
18. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, изд-во «Химия», 1967, стр. 84.
19. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 903, 1966.
20. Л. Александру, М. Коман, Т. Ризеску, А. Попович, Химич. волокна, 1962, № 4, 4.
21. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965, стр. 76.
22. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клейна, Изд-во иностр. лит., т. 1, 1963, стр. 275.
23. Л. Н. Мизеровский, А. Н. Быков, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 9, 946, 1966.

* В экспериментальной части работы принимал участие В. А. Павлов.

**USING CARBOXYLIC ACIDS TO REGULATE THE MOLECULAR
WEIGHT OF POLYCAPROAMIDE**

**L. N. Mizerovsky, Yu. S. Paikachev, V. M. Kharitonov,
A. A. Kolesnikov**

S u m m a r y

The influence of 15 monocarboxylic and dicarboxylic acids: formic, acetic, monochloroacetic, trichloroacetic, butyric, palmitic, stearic, benzoic salicylic, 2,4-dihydroxybenzoic, adipic, sebacic, azelaic, phthalic and terephthalic acids were correlated with the degree of polymerization of polycaproamide (PCA), synthesized by equilibrium hydrolytic polymerization at 255° and 270° in the presence of 0,2%, 0,5% and 1,5% water. It was shown that the influence of acetic, butyric, palmitic, stearic, benzoic, adipic, sebacic, azelaic and terephthalic acid on the degree of polymerization of PCA is in good agreement with the equation derived in our previous article. Agreement between theory and experiment in the case of chloroacetic, salicylic, 2,4-dihydroxybenzoic and phthalic acids exists only after factors connected with the behaviour of these acids at high temperatures are taken into account.