Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1972 № 2

УДК 541.64:546.32-36

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРООКИСИ КАЛИЯ

*Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) при переработке и эксплуатации соприкасается с агрессивными щелочными средами, вызывающими гидролитическую деструкцию полимера.

Щелочному гидролизу ПЭТФ посвящено мало работ. В [1, 2] процесс гидролиза исследован лишь при одной концентрации щелочи.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики и механизма гидролиза пленки ПЭТФ в интервале температур 27,4 — 93,2° и концентраций КОН 8,20—39,15%. Для опыта использовали вес ПЭТФ толщиной 5, 19 и 68 *мк*; молекулярный вес ПЭТФ 19 000, плотность 1,39.

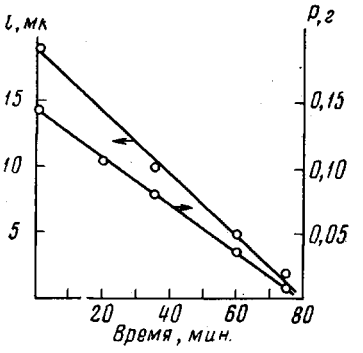



Рис. 1. Изменение веса *P* и толщины *l* пленки ПЭТФ в процессе гидролиза при 88,2° в 22,15%-ном КОН

В зависимости от условий проведения эксперимента, процесс гидролиза полимерных пленок может происходить по всей толщине пленки; частично в растворе, если пленка растворима или только с поверхности пленки.

Предварительными опытами было показано, что олигомеры ПЭТФ молекулярного веса 500—800 в виде порошка практически не растворяются в воде и разбавленных растворах КОН *, а полимер — и в концентрированных растворах щелочи. Это исключает возможность протекания процесса гидролиза в растворе и позволяет следить за кинетикой по накоплению в растворе только мономера — соли терефталевой кислоты (ТФК), растворимой в щелочных растворах, или по потере веса пленки ПЭТФ. Отсутствие изменения молекулярного веса (определение производили по методу, описанному в работе [3]), линейное изменение толщины пленки и ее веса во времени (рис. 1) свидетельствует о протекании процесса только с поверхности и о нулевом порядке реакции по полимеру. На это уже указывает отсутствие поглощения воды пленками ПЭТФ (опыты по сорбции проводили на весах Мак-Бена) и неизменность ИК-спектра пленок в ходе процесса гидролиза. ИК-спектры позволили оценить максимально возможную толщину слоя, в котором происходит химическая реакция: толщина этого слоя оказалась менее 0,05 *мк*.

* В концентрированных растворах КОН процесс гидролиза происходит очень быстро.

Большой интерес представляет выяснение характера изменения поверхности пленки в течение процесса гидролиза. На рис. 2 представлены микрофотографии угольно-платиновых реплик, полученные с поверхности пленок образцов до и после обработки. Из рисунка видно, что формирование рельефа поверхности пленки, гидролизованной при 88,2° в 22,15%-ном КОН, оканчивается практически за 15 мин. и далее в течение 75 мин. никакой разницы в рельефе не наблюдается (см. вклейку к стр. 419).

Таким образом, и эти результаты показывают, что процесс гидролиза ПЭТФ протекает только с поверхности.

Кинетические исследования проводили в термостатированной стеклянной ячейке при перемешивании. Объем водного раствора щелочи 40 *мл*, количество ПЭТФ 0,14 *г*. Значительный избыток щелочи и сильное перемешивание обеспечивало постоянную концентрацию щелочи у поверхности пленки. Скорость химической реакции в данном случае равна

$$w = \frac{dm}{dt \cdot S} = k_{эфф} \cdot c_{пов} = k_{эфф}, \qquad (1)$$

где $m$ — количество образующегося мономера, $S$ — видимая поверхность пленки одинаковая во всех опытах, $c_{пов}$ — поверхностная концентрация элементарных звеньев ПЭТФ, сохраняющаяся постоянной в течение опыта.

Эффективную константу скорости $k_{эфф}$ определяли по накоплению соли ТФК в растворе щелочи, причем концентрацию соли ТФК находили спектрофотометрически при $\lambda$ — 240 *ммк* (максимум поглощения ТФК). Тогда из уравнения (1) получаем

$$k_{эфф} = \frac{dD_{240}}{dt} \cdot \frac{V}{\varepsilon \cdot l}, \qquad (2)$$

где $V$ — объем раствора КОН, $D_{240}$ и $\varepsilon_{240}$ — соответственно оптическая плотность и мольный коэффициент экстинкции соли ТФК, $l$ — толщина кюветы.

На рис. 3 показано типичное изменение $D_{240}$ от времени гидролиза пленки ПЭТФ толщиной 68 *мк* при 88,2° в 22,15%-ном КОН. Следует отметить, что толщина пленки, как и следовало ожидать, не влияет на $k_{эфф}$ процесса гидролиза.

В табл. 1 представлены значения $k_{эфф}$ гидролиза пленок ПЭТФ толщиной 19 *мк* в растворах КОН при разных температурах. Полученные константы скорости хорошо описываются уравнением Аррениуса. Значения эффективных энергий активации $E_{эфф}$ приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Эффективные константы скорости процесса гидролиза пленок ПЭТФ толщиной 19 *мк***

| Концентрация КОН, вес.% | $T°$, С | $k_{эфф} \cdot 10^6$, *моль/мин* | Концентрация КОН, вес.% | $T°$, С | $k_{эфф} \cdot 10^6$, *моль/мин* |
|---|---|---|---|---|---|
| 8,20 | 66,2 | 0,45 | 22,15 | 58,0 | 0,95 |
| | 78,0 | 1,00 | | 66,2 | 2,00 |
| | 88,2 | 1,74 | | 78,0 | 3,90 |
| | 93,2 | 3,09 | | 88,2 | 7,80 |
| 14,35 | 66,2 | 0,95 | 33,55 | 48,5 | 0,85 |
| | 78,0 | 2,29 | | 58,0 | 1,82 |
| | 88,2 | 4,16 | | 66,2 | 2,82 |
| | 93,2 | 6,16 | | 78,0 | 7,59 |
| | | | 39,15 | 27,4 | 0,39 |
| | | | | 37,1 | 1,38 |
| | | | | 48,5 | 2,24 |

Таблица 2

**Кинетические параметры процесса гидролиза ПЭТФ**

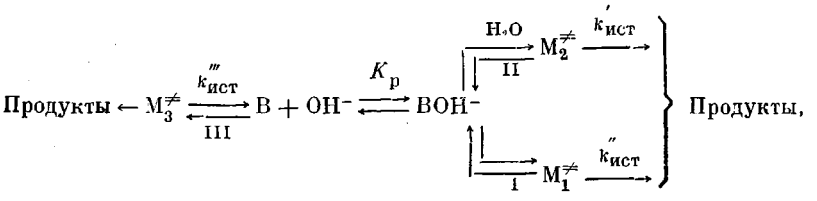
| Концентрация КОН, вес.% | $-\lg k_{эфф25°}$ | $-B_0^*$ | $-\lg a_{H_2O}^{**}$ | $-\lg \frac{k_{эфф}}{b_0 \cdot a_{H_2O}}$ | $E_{эфф}$, *ккал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|
| 8,20 | 7,90 | 0,12 | 0,02 | 8,0 | 18±0,5 |
| 14,35 | 7,55 | 0,48 | 0,05 | 8,0 | 18±0,5 |
| 22,15 | 7,25 | 0,94 | 0,10 | 8,1 | 18±0,5 |
| 33,55 | 6,70 | 1,64 | 0,25 | 8,1 | 18±0,5 |
| 39,15 | 6,45 | 2,02 | 0,36 | 8,1 | |

* Значения $B_0 = \lg b_0$ взяты из работы [4].
** Величины $a_{H_2O}$ взяты из работы [5].

Следует отметить, что найденные значения $E_{эфф}$ отличаются от энергии активации, приведенной в работе [1].

## Обсуждение результатов

Гидролиз соединений с эфирной связью в растворах щелочей в принципе может происходить по трем механизмам:




где B и $BOH^-$ — неионизованная и ионизованная формы эфирной связи соответственно, $M^{\neq}$ — активированный комплекс. Согласно механизмам I и II ион гидроксила равновесно присоединяется по карбонильной группе эфирной связи [6]. При этом ионизованная форма обладает бóльшей реакционной способностью, чем неионизованная форма эфирной связи.

По механизму I

$$k_{эфф} = \frac{k'_{ист}}{1 + K_p/b_0}, \tag{3}$$

где $k'_{ист}$ — истинная константа скорости процесса гидролиза, $K_p$ — константа равновесия процесса присоединения иона гидроксила к эфирной связи, $b_0$ — функция щелочности. Принимается, что отношение коэффициентов активности неионизованной формы и активированного комплекса постоянно.

По механизму II (молекула воды принимает участие в лимитирующей стадии)

$$k_{эфф} = \frac{k''_{ист} a_{H_2O}}{1 + K_p/b_0}, \tag{4}$$

где $a_{H_2O}$ — активность воды.

Согласно механизму III лимитирующая стадия представляет акт взаимодействия неионизованной формы эфирной связи с ионом гидроксила и $k_{эфф}$ равна

$$k_{эфф} = \frac{k'''_{ист} K_p}{1 + K_p/b_0} \tag{5}$$

При условии, что степень ионизация мала, уравнения (3), (4) и (5) можно привести соответственно к виду

$$k_{эфф} = \frac{k'_{ист}}{K_р} \cdot b_0 \qquad (6)$$

$$k_{эфф} = \frac{k''_{ист}}{K_р} \cdot b_0 a_{H_2O} \qquad (7)$$

$$k_{эфф} = k'''_{ист} \cdot b_0 \qquad (8)$$

Наши экспериментальные данные с удовлетворительной степенью точности описываются уравнением (7) (рис. 4). Интересно отметить, что механизм гидролиза эфирной связи в щелочных растворах аналогичен меха-

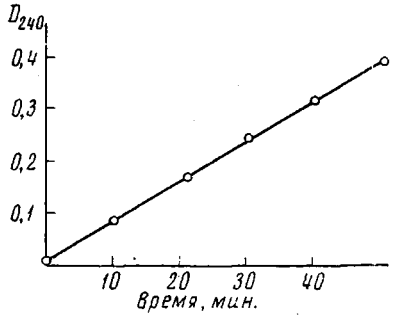



Рис. 3

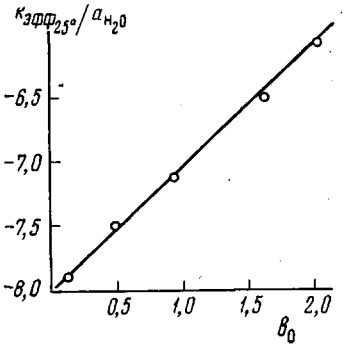
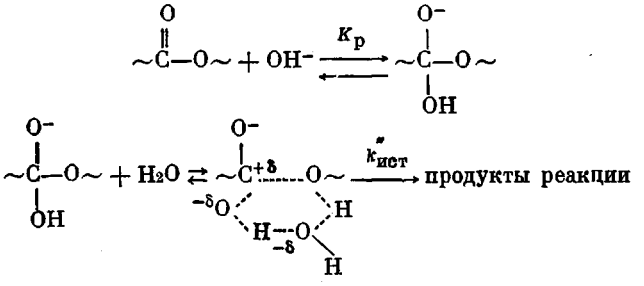



Рис. 4

Рис. 3. Изменение оптической плотности $D_{240}$ в растворе в процессе гидролиза пленки ПЭТФ толщиной 68 *мк* при 88,2° в 22,15%-ном КОН

Рис. 4. Изменение $\lg \frac{k_{эфф_{25°}}}{a_{H_2O}}$ процесса гидролиза пленки ПЭТФ (толщина 19 *мк*) относительно значений $b_0$ для растворов КОН

низму гидролиза амидной связи [4], т. е. происходит быстрое равновесное присоединение иона гидроксила по карбонильной группе эфирной связи с последующей медленной атакой молекулой воды ионизованной формы




Эффективная энергия активации гидролиза пленок ПЭТФ несколько выше (на 5—7 *ккал/моль*) энергии активации при гомогенном гидролизе алифатических и ароматических эфиров [7], что может быть связано, вероятно, со спецификой реакции на поверхности.

## Выводы

1. Исследована кинетика гидролиза пленок полиэтилентерефталата в широком интервале температур и концентраций КОН.

2. Установлено, что процесс гидролиза протекает только с поверхности, и реакция имеет нулевой порядок по полимеру.

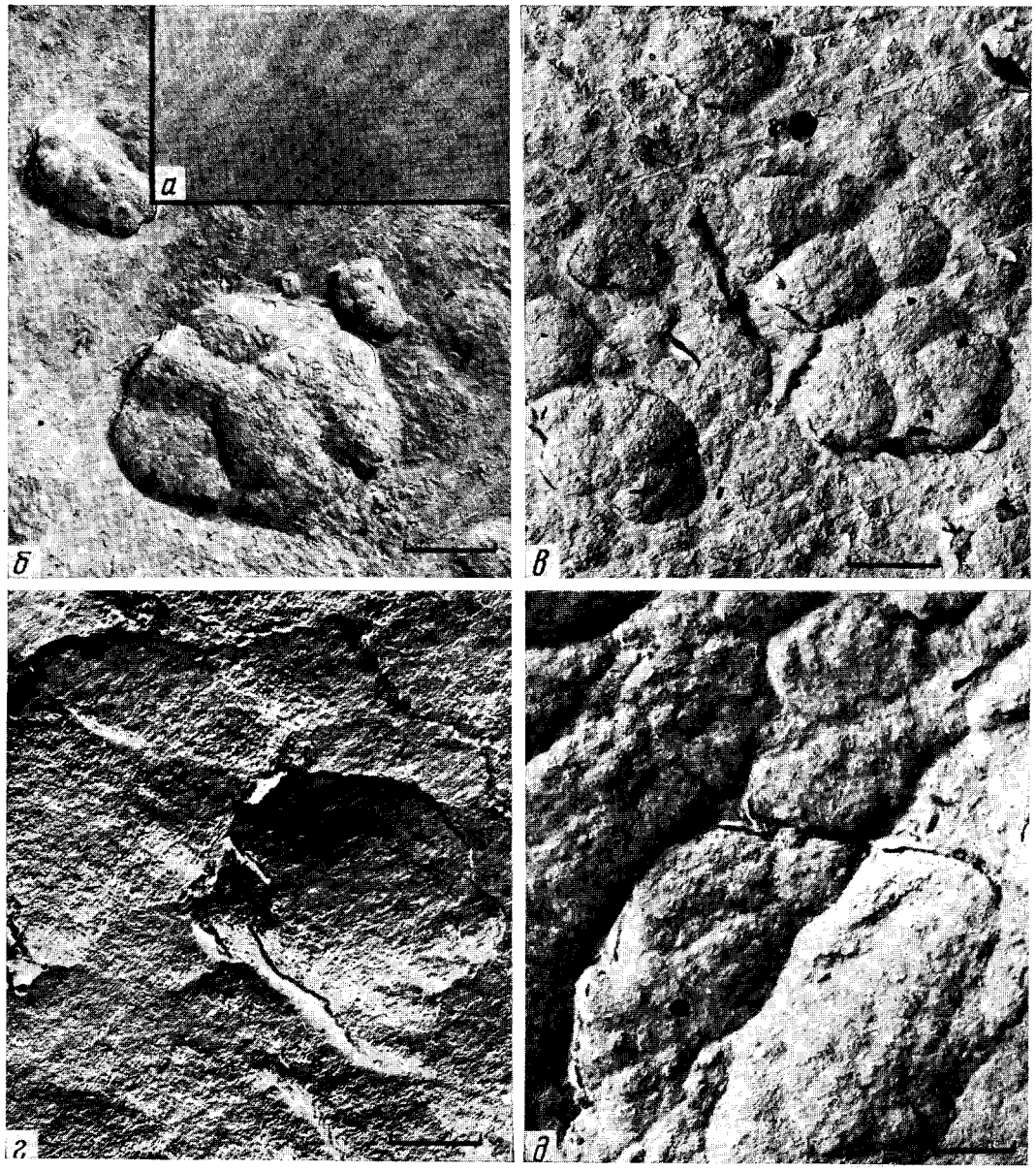



Рис. 2. Электронные микрофотографии реплик с поверхности пленок ПЭТФ до и после их обработки при 88,2° в 22,15%-ном КОН: *а* — исходная поверхность, *б* — *д* — после обработки в течение 15 (*б*), 35 (*в*), 60 (*г*) и 75 мин. (*д*)

3. Изучено изменение характера поверхности в процессе гидролиза. Рельеф формируется за определенный промежуток времени и далее не меняется.

4. Показано, что процесс гидролиза идет по механизму, в котором лимитирующая стадия включает атаку молекулы воды на ионизованную форму эфирной связи.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Zamorsky, J. Cerny, Chem. průmysl., 12, 521, 1962.
2. E. Waters, J. Soc. Dyers and Colourists, 66, 609, 1950.
3. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964, стр. 719.
4. М. И. Винник, Ю. В. Моисеев, Л. В. Палагина, Докл. АН СССР, 138, 149, 1961.
5. E. Shibata, J. Kabayschi, S. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, 52, 404, 1931.
6. M. Z. Bender, R. D. Ginger, J. Amer. Chem. Soc., 77, 348, 1955.
7. L. Pekkarinen (Suom. Tiedeakat Taimit), Ann. Acad. Scien. Fennic, AII, 62, 1, 1954.

---

## KINETICS AND MECHANISM OF HYDROLYSIS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) IN AQUEOUS POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTIONS

*T. E. Rudakova, Yu. V. Moiseev, A. E. Chalykh, G. E. Zaikov*

Summary

The kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) films have been studied in a wide range of temperatures and potassium hydroxide concentrations. It has been established that the process occurs only on the surface and follows the mechanism in which the limiting step includes the attack of the water molecule on the ionized form of the ester link.

---