

УДК 541(64+127):546.212

КИНЕТИКА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА
В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ*Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, В. М. Харитонов*

На основе имеющихся в литературе данных проведена оценка вклада отдельных реакций в общую скорость процесса деполимеризации поликапроамида в присутствии воды. Показано, что при $\bar{P}=100-250$ доля реакций катализированного внутримолекулярного аминолиза концевых амидных связей составляет 95—97,5%. Определены константы скоростей этой реакции в интервале температур 230—290°, показана их независимость от концентрации воды в расплаве полимера и присутствия регулятора молекулярного веса. Рассмотрено влияние природы последнего на скорость деполимеризации, осложненной дополнительной поликонденсацией.

Деполимеризация поликапроамида (ПКА) в присутствии воды является сложным процессом, который можно представить совокупностью следующих параллельных реакций [1—6]: внутримолекулярный ацидоловиз или аминолиз концевой амидной связи под действием соответствующей группы той же макромолекулы с образованием ϵ -капролактама (КЛ); межмолекулярный ацидоловиз, аминолиз или гидролиз концевой амидной связи с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты и последующей быстрой ее циклизацией; внутримолекулярное переамидирование (выделение КЛ из любого участка цепи).

В присутствии карбоксильных групп реакции гидролиза и аминолиза существенно ускоряются [2, 4, 7], тогда как вклад катализируемого ацидоловиза и внутримолекулярного переамидирования, по-видимому, пренебрежимо мал. Об этом свидетельствует тот факт, что скорость деполимеризации ПКА, имеющего только карбоксильные группы, подчиняется линейному уравнению

$$\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = k_0[\text{NH}(\text{CH}_2)_5-\text{CO}] + k_c(\text{COOH}), \quad (1)$$

а константа скорости внутримолекулярного переамидирования k , не зависит от природы концевых групп ПКА [6]. С учетом сказанного, общее выражение для скорости деполимеризации ПКА в присутствии воды имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = & k_0[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-] + k_c[-\text{COOH}] + k_a[-\text{NH}_2] + \\ & + k_{ac}[-\text{NH}_2][-\text{COOH}] + k_{H_2O}([-\text{NHCO}-]_{ka} + [-\text{NHCO}-]_{kc}) \cdot \\ & \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k'_{H_2O}([-\text{NHCO}-]_{ka} + [-\text{NHCO}-]_{kc}) \cdot [\text{H}_2\text{O}][-\text{COOH}] + \\ & + k'_a[-\text{NHCO}-]_{kc}[-\text{NH}_2] + k'_{ac}[-\text{NHCO}-]_{kc}[-\text{NH}_2][-\text{COOH}] + \\ & + k'_c[-\text{NHCO}-]_{ka}[-\text{COOH}], \end{aligned} \quad (2)$$

где k_o , k_c , k_a и k_{H_2O} — константы скоростей некатализируемых реакций переамидирования, внутримолекулярного ацидолиза, аминолиза и гидролиза концевой амидной связи; k'_a , k'_c — константы скоростей некатализируемых реакций межмолекулярного аминолиза и ацидолиза; k_{ac} , k_{ac}' и k'_{H_2O} — константы скоростей катализируемых реакций внутри- и межмолекулярного аминолиза, и гидролиза; $[-NH(CH_2)_5CO]$, $[-NHCO-]_{ka}$, $[-NHCO-]_{kc}$, $[-NH_2]$, $[-COOH]$, $[H_2O]$ — концентрации внутримолекулярных элементарных звеньев, концевых амидных связей, соседних с амино- и карбоксильными группами, концевых амино- и карбоксильных групп и воды соответственно. Значения констант k_o , k_a и k_c , для широкого интервала температур приведены в работе [6], k_{H_2O} и k'_{H_2O} могут быть рассчитаны на основе данных работ [8, 9], если допустить, что кинетические закономерности гидролиза концевой амидной связи не отличаются от закономерностей гидролиза любой другой; k_{ac} может быть оценена для 250° по данным работ [1, 10], а для 220° — по [4, 10]. Если предположить далее, что k'_a , k'_c и k'_{ac} не могут быть больше k_{H_2O} и k'_{H_2O} соответственно, то можно оценить вклад указанных выше реакций в общую скорость деполимеризации ПКА.

Результаты расчетов для 250° показаны на рис. 1 (численные значения использованных констант скоростей приняты равными: $k_o=1,06 \cdot 10^{-4}$, $k_a \approx k_c = 2,44 \cdot 10^{-2}$ час $^{-1}$; $k_{ac}=40$, $k_{H_2O}=2,5 \cdot 10^{-3}$ кг·моль $^{-1}$ час $^{-1}$; $k'_{H_2O}=-0,18$ кг 2 ·моль $^{-2}$ час $^{-1}$; $[-COOH]=[-NH_2]$; $[H_2O]=K/\bar{P}^2$, где K — константа амидного равновесия).

Видно, что решающее значение при деполимеризации ПКА в присутствии воды имеет катализируемый внутримолекулярный аминолиз концевой амидной связи, причем в области практически интересных степеней полимеризации ПКА ($\bar{P}=100-250$) вклад его достигает 95–97 %.

Этот вывод хорошо согласуется с результатами анализа экспериментальных данных Смита [1], проведенного в [2, 11], и представлениями, развитыми в ряде работ [4, 10] по кинетике гидролитической полимеризации КЛ.

Катализируемые гидролиз и межмолекулярный аминолиз концевой амидной связи играет заметную роль только при низких степенях полимеризации ($\bar{P}=25-50$), т. е. при концентрации воды в расплаве $\sim 1,8-7,2$ моль/кг (3,2–13 вес. %). При $\bar{P} \geq 150$ основными реакциями, сопутствующими внутримолекулярному катализированному аминолизу, становятся внутримолекулярные некатализируемые аминолиз и ацидолиз, а также внутримолекулярное переамидирование, общий вклад которых при $\bar{P}=400$ достигает $\sim 10\%$.

Исходя из этих данных, следует считать, что при изучении кинетических закономерностей весьма важной в химии ПКА реакции катализированного внутримолекулярного аминолиза концевых амидных связей макромолекул необходимо использовать образцы полимера с $\bar{P}=100-200$, при которой общая скорость обратимой деполимеризации практически равна скорости указанной реакции и может быть описана простым кинетическим уравнением

$$d[KL]/dt = k_{ac}[-NH_2][-COOH] - k_{ac}'[-NH_2][-COOH][KL], \quad (3)$$

где k_{ac}' — константа скорости катализированного аминолиза КЛ.

Дополнительным осложняющим фактором при исследовании кинетики деполимеризации ПКА в присутствии воды является возможность протекания реакций гидролиза и конденсации макромолекул, приводящих к изменению концентрации амино- и карбоксильных групп. В частности, именно по этой причине невозможно строго рассчитать значения k_{ac} из экспериментальных данных, имеющихся в литературе [1, 3, 12].

С целью устранения нежелательного влияния конденсационных процессов в настоящей работе деполимеризация подвергались образцы,

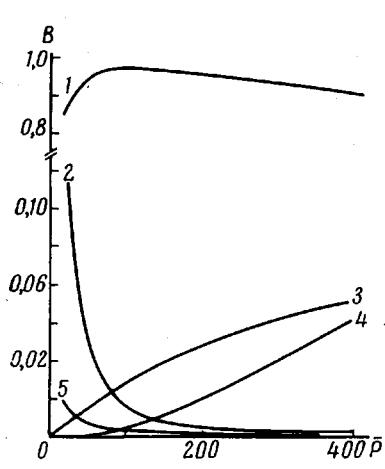


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вклада отдельных реакций в общую скорость деполимеризации ПКА (B) от степени полимеризации исходного полимера:

1 — катализированный внутримолекулярный аминолиз; 2 — катализированный гидролиз и межмолекулярный аминолиз; 3 — некатализированный внутримолекулярный аминолиз и ацидолов; 4 — внутримолекулярное переамидирование; 5 — некатализированный гидролиз и межмолекулярный аминолиз и ацидолов

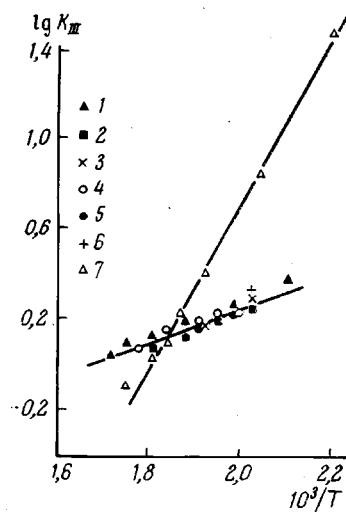


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма константы равновесия цикл — цепь от абсолютной обратной температуры по данным работ [14] (1), [13] (2), [15] (3), [4] (5), [16] (6) и [17] (7); 4 — данные настоящей работы

в которых было нарушено только равновесие цикл — цепь. Амидное же равновесие, ответственное за концентрацию концевых групп и определяемое соотношением

$$K = [\text{H}_2\text{O}][-\text{NHCO}-]/[-\text{NH}_2][-\text{COOH}], \quad (4)$$

оставалось неизменным. Этого достигали за счет того, что после удаления непрореагировавшего КЛ и циклических олигомеров влажность полимера доводили до значений, равных $[\text{H}_2\text{O}]_p$ (индекс p обозначает, что речь идет о равновесной концентрации). Последнюю величину рассчитывали из значений влажности КЛ перед полимеризацией и \bar{P} получаемого полимера: $[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 1/\bar{P}$.

При соблюдении указанных условий и подстановке $k_{ac}/[\text{КЛ}]_p$ вместо k_{ac}' выражение (3) легко интегрируется, давая соотношение

$$\lg \frac{[\text{КЛ}]_p - [\text{КЛ}]_0}{[\text{КЛ}]_p - [\text{КЛ}]} = k_{ac} \frac{[-\text{NH}]_p [-\text{COOH}]_p}{[\text{КЛ}]_p} t, \quad (5)$$

из которого можно рассчитать k_{ac} .

Равновесную концентрацию КЛ для исследованного интервала температур и концентраций воды оценивали по результатам анализа исходных равновесных ПКА. Вычисленные на их основе константы равновесия цикл — цепь K_{II} хорошо согласуются с имеющимися в литературе [1, 13–16] (рис. 2). Обработка методом наименьших квадратов всей совокупности данных по зависимости $\lg K_{II}$ от $1/T$ приводит к выражению

$$\lg K_{II} = -1,2784 + 769,2/T, \quad (6)$$

в соответствии с которым изменение энталпии в ходе полимеризации равно $-3,52 \pm 0,3$ ккал/моль, а энтропии $-5,85 \pm 0,5$ э.ед. Полученные значения ΔH находятся в хорошем соответствии с результатами прямого

термохимического исследования гидролитической полимеризации КЛ [18].

Вместе с тем, необходимо отметить, что значения K_{III} , приведенные в работе [17], не только противоречат данным других авторов, но и приводят к исключительно большому значению теплового эффекта реакции ($\Delta H = -14,7 \text{ ккал/моль}$).

Поскольку известно [19, 20], что ПКА, полученный в присутствии только воды, имеет равные концентрации амино- и карбоксильных групп, а для полимера, синтезированного в присутствии воды и карбоновой кислоты, справедливо соотношение [19, 20]

$$[-\text{COOH}] = [-\text{NH}_2]_p + [\text{A}]_o, \quad (7)$$

где $[\text{A}]_o$ — начальная концентрация регулятора (г-экв/осново-моль), у полученных полимеров определяли только содержание аминогрупп, а концентрацию групп COOH рассчитывали по уравнению (7).

Правомерность подобного подхода подтверждается хорошим совпадением величин $[-\text{NH}_2]_p$, найденных экспериментально ($7,0 \cdot 10^{-3}$ и $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв/осново-моль}$ при введении бензойной и адипиновой кислот соответственно) и рассчитанных ($6,9 \cdot 10^{-3}$ и $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв/осново-моль}$) на основе соотношений

$$\bar{P} = \frac{1-K[\text{A}]_o}{2([\text{H}_2\text{O}]_o + [\text{A}]_o)} + \sqrt{\left[\frac{1-K[\text{A}]_o}{2([\text{H}_2\text{O}]_o + [\text{A}]_o)} \right]^2 + \frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]_o + [\text{A}]_o}} \quad (8)$$

$$\bar{P} = \frac{1 + \sqrt{1+4K([\text{A}]_o K + 2[\text{A}]_o + [\text{H}_2\text{O}]_o)}}{2([\text{A}]_o^2 K + 2[\text{A}]_o + [\text{H}_2\text{O}]_o)}, \quad (9)$$

полученных при подстановке выражений: $[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_o - 1/\bar{P} + [\text{A}]_o$ и $[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_o - 1/\bar{P} + 2[\text{A}]_o$ в выведенные ранее [21] зависимости \bar{P} от концентрации воды и одно- и двухосновного регулятора соответственно.

На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые накопления КЛ при 250 , 270 и 290° в присутствии $0,24 \text{ вес. \%}$ воды, а на рис. 4, а — результаты определения в этих образцах концевых аминогрупп. Последние подтверждают практическую неизменность амидного равновесия в условиях эксперимента и правомерность обработки кинетических данных по уравнению (5). Применимость этого уравнения иллюстрирует рис. 4, б.

Аналогичные результаты были получены при 230 и 240° и концентрациях воды $0,47$ — $1,87 \text{ вес. \%}$. Как видно из рис. 5, k_{ac} практически не зависит от концентрации воды в расплаве полимера и присутствия регулятора молекулярного веса, но существенно возрастает с увеличением температуры реакции.

Температурная зависимость k_{ac} хорошо описывается уравнением

$$\lg \frac{k_{ac}}{T} = 1,140 - 2928/T, \quad (10)$$

которое для интервала температур 220 — 290° можно представить в виде

$$\lg k_{ac} = 3,861 - 2928/T \quad (11)$$

В соответствии с выражением (10) энталпия активации $\Delta H_{ac}^\#$ катализируемого внутримолекулярного аминолиза равна $13,40 \pm 0,64 \text{ ккал/моль}$, а энтропия активации $\Delta S_{ac}^\# = -42,0 \pm 1,2 \text{ э.ед.}$ Для некатализированной реакции эти величины равны $12,4 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$ и $-59,5 \pm 1,3 \text{ э.ед.}$ соответственно [6].

Таким образом, полученные данные подтверждают высказанное ранее [11] предположение об отсутствии специфического влияния воды и непосредственного стабилизирующего действия регуляторов при деполиме-

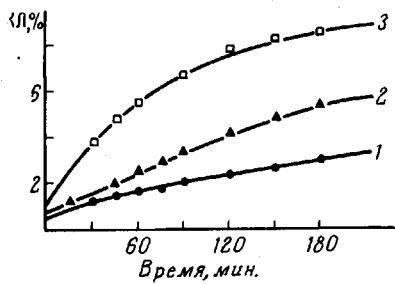


Рис. 3

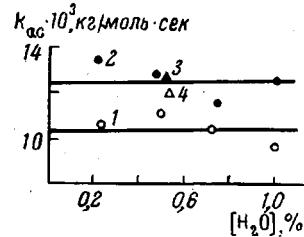


Рис. 5

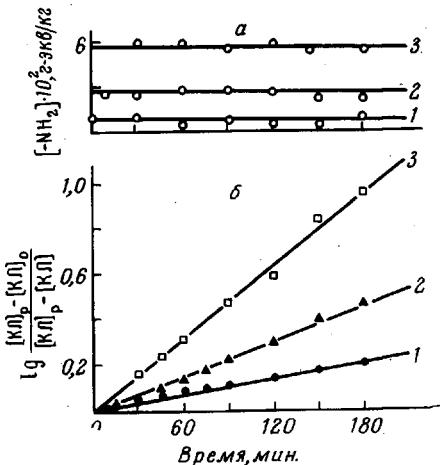


Рис. 4

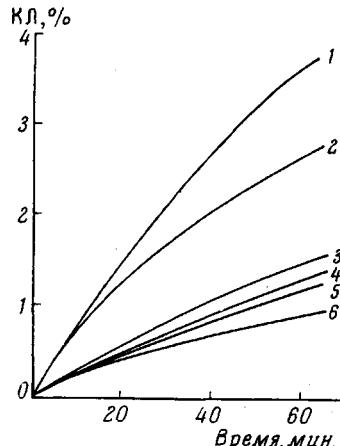


Рис. 6

Рис. 3. Кинетические кривые выделения КЛ при деполимеризации ПКА в присутствии 0,24 вес.% H₂O при 250° (1), 270° (2) и 290° (3)

Рис. 4. Изменение концентрации концевых аминогрупп при деполимеризации ПКА (а) и результаты обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 3, по уравнению (5) (б). Обозначения кривых см. рис. 3

Рис. 5. Зависимость k_{ac} от концентрации воды и присутствия регулятора молекулярного веса: 1 – 230; 2 – 240°; 3 – C₆H₅COOH; 4 – HOOC(CH₂)₄COOH

Рис. 6. Кинетические кривые накопления КЛ при деполимеризации ПКА, неосложненной (1, 3) и осложненной дополнительной поликоденсацией (2, 4–6):

1, 2 – без регулятора; 3 – регулятор любой природы; 4 – моноамин, диамин, амид; 5 – монокарбоновая кислота; 6 – дикарбоновая кислота

ризации ПКА, имеющего концевые группы двух типов, и свидетельствуют о чисто энтропийном характере каталитического влияния групп COOH в реакции внутримолекулярного аминолиза концевых амидных связей. Совмещение уравнений (6) и (11) позволяет рассчитать температурную зависимость константы скорости катализированного аминолиза КЛ, являющегося основной реакцией роста цепи при его гидролитической полимеризации [4, 10]

$$\lg k'_{ac} = 2,583 - 2165/T \quad (12)$$

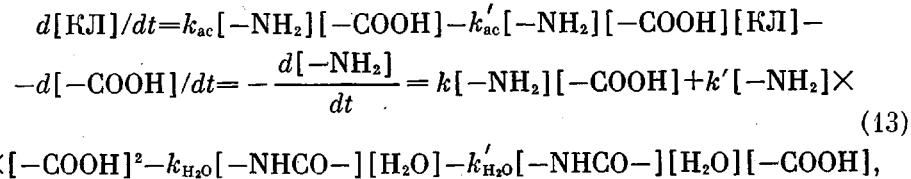
Энталпия и энтропия активации этой реакции равны $9,90 \pm 0,34$ ккал/моль и $-47,9 \pm 1,7$ э.ед. Значения k'_{ac} , вычисленные по уравнению (12) для 220 и 253°, достаточно хорошо согласуются с величинами,

полученными в работе [10] при кинетическом анализе суммарного процесса гидролитической полимеризации КЛ:

$T, ^\circ\text{C}$	220	253
$k'_{ac}, \text{кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$ [10]	$30 \pm 10,8$	$79 \pm 21,2$
$k'_{ac}, \text{кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$ (вычислено)	52	105

Рассмотренная выше деполимеризация ПКА при нарушении только равновесия цикл — цепь является идеализированным случаем. В практике переработки ПКА, в частности при формировании волокна капрон, нарушается и амидное равновесие, что приводит к одновременному протеканию деполимеризации и дополнительной конденсации [21].

В этом случае, изменения, имеющие место в расплаве ПКА, можно представить системой из двух дифференциальных уравнений



первое из которых отражает процесс деполимеризации, а второе — дополнительной поликонденсации (k и k' — константы скоростей некатализируемой и катализируемой поликонденсации соответственно).

Последняя реакция вызывает уменьшение концентрации концевых групп в расплаве полимера и, следовательно, некоторое торможение деполимеризации. Вследствие того, что скорость дополнительной поликонденсации зависит от соотношения концентраций групп NH_2 и COOH [8], степень ее влияния на скорость деполимеризации должна, в известной мере, зависеть от природы использованного регулятора молекулярного веса.

Для иллюстрации влияния конденсационных процессов на скорость деполимеризации ПКА мы рассчитали на ЭВМ «Наири-2» кинетические кривые накопления КЛ при деполимеризации образцов, имеющих одинаковую степень полимеризации ($\bar{P}=120$), но полученных в присутствии регуляторов различной природы (моноамин, диамин,mono- и дикарбоновая кислоты, амид). При расчете было принято, что температура деполимеризации 260° , концентрация воды в расплаве в конце полимеризации — $0,16\%$, при деполимеризации — $0,05 \text{ вес. \%}$.

Как видно из рис. 6, дополнительная конденсация действительно уменьшает скорость деполимеризации как в присутствии, так и в отсутствие регулятора, причем степень ее влияния имеет тенденцию к возрастанию в следующем ряду регуляторов: моноамин=диамин=амид<монокарбоновая кислота<дикарбоновая кислота. Однако с практической точки зрения эти различия не существенны. В случае же, когда дополнительной конденсации не происходит, скорость деполимеризации не зависит от природы использованного регулятора (кривая 3). Следует также подчеркнуть, что более быстрая деполимеризация ПКА, не содержащего регулятора, но имеющего ту же \bar{P} , что и остальные полимеры, является следствием большей концентрации воды в расплаве в конце реакции ($0,43$ вместо $0,16\%$), т. е. большей величины произведения $[-\text{NH}_2]_p \cdot [-\text{COOH}]_p$. При $[-\text{NH}_2]_p \cdot [-\text{COOH}]_p = \text{const}$ кинетическая кривая деполимеризации ПКА, полученного без регулятора ($\bar{P}=208$), совпадает с кривой деполимеризации ПКА, полученного в присутствии основных регуляторов и амида (кривая 4).

Таким образом, можно считать, что устойчивость ПКА к деполимеризации в условиях формования волокна практически не зависит от природы

* Эти условия близки к тем, которые имеют место при получении ПКА и переработке его в волокно.

использованного регулятора и определяется концентрацией воды в расплаве полимера в конце реакции полиамидирования. Роль же регулятора сводится к ограничению роста молекулярного веса ПКА до необходимой величины. Другими словами, положительное влияние его состоит не в блокировке концевых групп как таковой, а в создании возможности получения полимера с требуемым молекулярным весом при возможно более малой величине $[-\text{NH}_2]_p \cdot [-\text{COOH}]_p$. Следовательно, существует только один путь повышения устойчивости ПКА к деполимеризации — уменьшение $[\text{H}_2\text{O}]_p$.

Экспериментальная часть

Подготовку исходных веществ и полимеризацию КЛ в ампулах проводили по методике [19]. Полученные блоки полимера разрезали на диски толщиной 1 мм, обрабатывали кипящей водой в течение 6 час. для удаления непрореагированного КЛ и циклических олигомеров и сушили в вакууме при 70° в течение 8 час. После этого полимер выдерживали над серной кислотой соответствующей концентрации до достижения влажности, равной влажности ПКА в конце реакции полимеризации и помещали (по 3–4 г) в пробирки, которые запаивали под вакуумом. Для уменьшения объема свободного пространства в ампулу помещали стеклянный вкладыш подобно тому, как описано в работе [22]. Влажность КЛ перед полимеризацией и ПКА перед деполимеризацией определяли методом Фишера. В последнем случае в качестве растворителя использовали смесь фенол – метanol (85 : 15 по весу).

Деполимеризацию проводили в термостате [23] ($\pm 3^\circ$). Время, необходимое для плавления образца и достижения расплавом температуры опыта, составляло 10–20 мин. Для введения поправки на нестационарный участок реакции, за ноль отсчета времени реакции принимали момент достижения расплавом температуры опыта, а количество появившегося к этому времени КЛ определяли путем анализа соответствующих проб. Блоки ПКА, полученные в ходе деполимеризации, измельчали в стружку и анализировали. Количество КЛ в исходном и деполимеризованном образцах ПКА определяли методом сублимации в вакууме при 150° [24]. Содержание воды в анализируемых пробах ПКА не превышало 0,1%.

Концевые аминогруппы титровали потенциометрически в феноле [25].

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
3 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Smith, J. Polymer Sci., 30, 459, 1958.
2. D. Heikens, P. H. Hermans, S. Smith, J. Polymer Sci., 38, 265, 1959.
3. Н. Д. Каторжнов, А. А. Стрепихеев, Ж. прикл. химии, 32, 1363, 1959.
4. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 11, 78, 1957.
5. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1201, 1961.
6. Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, Деп. ВИНТИ, № 2569-74, 1974.
7. K. G. Wynes, Makromolek. Chem., 38, 189, 1960.
8. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. Ю. Тихонов, Высокомолек. соед., A15, 1758, 1973.
9. Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., B16, 379, 1974.
10. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Velden, J. Polymer Sci., 30, 81, 1958.
11. Л. Н. Мизеровский, Высокомолек. соед., A15, 1445, 1973.
12. Н. Д. Каторжнов, А. А. Стрепихеев, Ж. прикл. химии, 32, 625, 1959.
13. H. K. Reimschussel, J. Polym. Sci., 41, 457, 1959.
14. H. Jomoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 94, 1955.
15. F. W. S. Carwel, B. L. Hollingsworth, Makromolek. Chem., 95, 135, 1966.
16. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 5, 66, 1955.
17. Н. Д. Каторжнов, Химич. волокна, 1966, № 1, 3.
18. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Уч. зап. МГУ, 64, 87, 1953.
19. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Харитонов, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., A13, 1109, 1971.
20. T. G. Majuri, J. Polymer Sci., 24, 488, 1957.
21. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., A12, 761, 1970.
22. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Velden, J. Polymer Sci., 30, 83, 1958.
23. Ю. М. Базаров, Ю. С. Пайкачев, Л. Н. Мизеровский, Химия и химич. технол., 15, 1763, 1972.
24. Л. Н. Мизеровский, А. Н. Быков, З. Н. Серкина, Химия и химич. технол., 10, 447, 1967.
25. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 275.