

системы ПВХ–ВХ (рисунок) лежит в области 25 %. По своему численному значению эта величина должна быть близка к величине степени набухания, определенной при 50°. Как видно из результатов эксперимента, значения этих величин достаточно близки.

Поступила в редакцию
8 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Norrish, R. Smith, *Nature*, **150**, 336, 1942.
2. J. M. Breitenbach, A. Schindler, *Monatsch. Chem.*, **80**, 437, 1955.
3. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, В. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B10**, 2575, 1968.
4. H. Gerrens, W. Fink, E. Köhnlein, *J. Polymer. Sci.*, **C16**, 2781, 1967.
5. А. Н. Костюченко, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, Высокомолек. соед., **A10**, 2604, 1968.
6. E. J. Arlman, W. M. Wagner, *Trans. Faraday Soc.*, **7**, 862, 1953.
7. Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
8. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
9. Д. Н. Борт, Диссертация, 1965.

УДК 541.64:546.212

О КОНДЕНСАЦИОННОМ РАВНОВЕСИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД – ВОДА

Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников

На основании опубликованных к настоящему времени работ по конденсационному равновесию в системе поликапроамид (ПКА) – вода [1–5] можно считать, что константа амидного равновесия

$$K_2 = \frac{[-\text{NHCO}-]_p [\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{NH}_2]_p [-\text{COOH}]_p} \quad (1)$$

зависит не только от температуры, но и от концентрации воды в равновесной смеси. Однако вид функции $K_2=f([\text{H}_2\text{O}]_p)$, приводимый разными авторами для практически интересной области составов ($[\text{H}_2\text{O}]_p=0,08\text{--}2,0$ моль/кг или 0,1–3,5 вес. %), различен.

Так, Вилот [1], исследуя равновесие при 220°, нашел, что K_2 уменьшается с ростом $[\text{H}_2\text{O}]_p$ по S-образной кривой, максимальный наклон которой приходится на область $[\text{H}_2\text{O}]_p$ от 2,8 до 28 моль/кг. В области же $[\text{H}_2\text{O}]_p=0,06\text{--}1,75$ моль/кг K_2 изменяется очень незначительно. По данным группы голландских авторов [3], проводивших исследования при 221,5 и 253,5°, константа амидного равновесия существенно и почти линейно уменьшается при увеличении $[\text{H}_2\text{O}]_p$ от 0,4 до 8,0 моль/кг.

Джиори и Хавес [4] нашли, что при 240 и 260° K_2 проходит через максимум при $[\text{H}_2\text{O}]_p=0,80$ моль/кг.

Вилот [2], повторив опыты последних, пришел к выводу, что при малых концентрациях воды они работали с неравновесными продуктами, но отмеченное ими явление увеличения K_2 с ростом $[\text{H}_2\text{O}]_p$ при малых ее значениях, по-видимому, имеет место. Об экстремальной зависимости K_2 от $[\text{H}_2\text{O}]_p$ упоминают также Рамшюссель и Деже [6].

По нашим данным [7, 8], относящимся к температурам 235, 255 и 270°, K_2 практически постоянна, если $[\text{H}_2\text{O}]_p$ находится в пределах 0,1–0,8 моль/кг.

Поскольку знание константы амидного равновесия необходимо при расчете молекулярного веса ПКА и анализе кинетических закономерностей гидролитической полимеризации капролактама, мы провели дополнительное исследование конденсационного равновесия в системе ПКА— H_2O , результаты которого излагаются в настоящем сообщении.

Экспериментальная часть*

Капролактам (КЛ) очищали сублимацией в вакууме. Реакцию проводили в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом. Концентрацию воды в КЛ перед полимеризацией определяли методом Фишера. Температуру в ходе реакции поддерживали с точностью $\pm 0,3^\circ$ за счет использования термостата специальной конструкции [7].

Полученные полимеры анализировали на содержание водорастворимых низкомолекулярных соединений и концевых аминогрупп, как описано ранее [8].

Для подтверждения факта достижения амидного равновесия исследовали образцы, полученные при трех различных временах реакции, причем первое из них выбиралось на основе известных данных [9], а два других — с учетом полутора-двукратного запаса.

Константу амидного равновесия рассчитывали из соотношения (1) при условии, что $[\sim\text{COOH}]_p = [-\text{NH}_2]_p$ [1, 2, 8], $[\text{H}_2\text{O}]_p = [\text{H}_2\text{O}]_0 - [\text{NH}_2]_p$, а все концентрации выражены в молях на осново-моль [8].

Количеством воды в паровой фазе, объем которой не превышал 15% от общего объема реакционной ампулы, пренебрегали [10, 11]. Максимально возможная ошибка в расчете K_2 , оцененная из точности отдельных анализов [12], составляла $\pm 4\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты обработки полученных в настоящей работе данных по амидному равновесию в системе ПКА— H_2O для разных температур и концентраций воды, а также данные Вилота [1] для 220° и результаты обработки нами экспериментальных данных [9] для 235° .

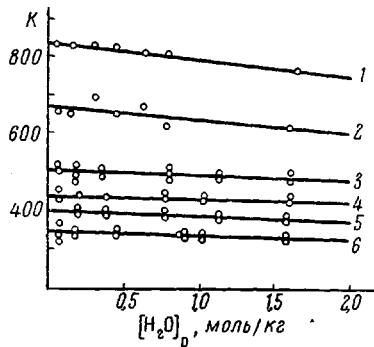


Рис. 1

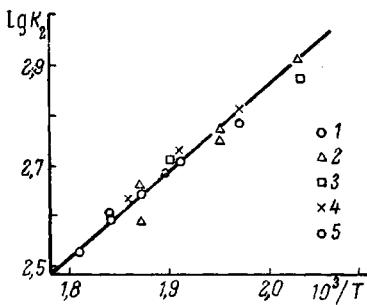


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость K_2 от концентрации воды. T° , С: 220 (1), 235 (2), 250 (3), 260 (4), 270 (5), 280 (6)

Рис. 2. Зависимость $\lg K_2$ от обратной величины абсолютной температуры по данным настоящей работы (1) и работ [1, 2] (2); [3] (3); [9] (расчет) (4); [15] (5)

Как можно видеть, во всем исследованном интервале температур и концентраций воды константа амидного равновесия имеет тенденцию к линейному уменьшению с увеличением $[\text{H}_2\text{O}]_p$, однако абсолютная величина ее не превышает максимально возможной ошибки эксперимента.

Практическое постоянство K_2 , в указанном интервале $[\text{H}_2\text{O}]_p$, не означает ее независимости от состава реакционной среды и не может рас-

* В экспериментальной части работы принимала участие Г. В. Роганина.

**Сопоставление значений K_2 , рассчитанных по уравнениям (2) и (3),
с определенными экспериментально**

T, °C	$K_2^{\text{эксп*}}$	$K_2^{\text{расч}}$		T, °C	$K_2^{\text{эксп*}}$	$K_2^{\text{расч}}$	
		по (2)	по (3)			по (2)	по (3)
220	820	815	844	260	440	440	527
240	580	591	661	270	390	383	474
250	503	508	589	280	337	334	427

* Экспериментальные значения K_2 для 250—280° взяты из настоящей работы, для 220—240° — из работ [1, 2].

сматриваться как доказательство того, что экспериментально определенные значения K_2 являются термодинамическими константами. Имеющиеся в литературе [13] данные о непрерывном изменении коэффициента активности воды даже в области относительно небольших концентраций $[H_2O]_p$ подтверждают это. Кроме того, с увеличением концентрации воды в системе должно заметно изменяться соотношением между количеством ионизированных и неионизированных концевых групп [14] и, вероятно, активность амидных групп полимерных цепей.

Следовательно, правильнее считать, что наблюдаемое на опыте постоянство K_2 является следствием эффекта компенсации изменений отдельных коэффициентов активности, и поэтому экспериментально определяемые значения константы амидного равновесия не могут быть использованы для оценки истинных термодинамических параметров реакции полиамидирования. Однако их практическая ценность для технологических и формально кинетических расчетов не подлежит сомнению.

Температурная зависимость усредненных значений K_2 , приведенных выше и заимствованных из работ [1—3, 8, 15], показана на рис. 2. Обработка ее методом наименьших квадратов приводит к соотношению

$$\lg K_2 = 1761,4/T - 0,6614, \quad (2)$$

которое лучше, чем соотношение (3) [6]

$$\lg K_2 = 1342,5/T + 0,2033 \quad (3)$$

описывает имеющиеся экспериментальные данные (таблица). Эффективные значения ΔH и ΔS реакции конденсации амино- и карбоксильных групп ПКА, рассчитанные из соотношения (2), равны 8050 кал/моль и $-3,0$ кал/моль · град соответственно.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
8 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Wiloth, Z. phys. chem., 5, 66, 1955.
2. F. Wiloth, Makromolek. Chem., 144, 329, 1971.
3. P. F. Velden, G. M. Want, D. Heikens, C. A. Kruissink, P. H. Hermans, A. E. Staverman, Recueil. trav. chim., 74, 1376, 1955.
4. C. Giori, B. T. Hayes, J. Polymer Sci., 8, A-1, 335, 1970.
5. N. Ogata, Makromolek. Chem., 43, 177, 1961.
6. H. K. Reimshussel, G. J. Dege, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2343, 1971.
7. Ю. М. Базаров, Ю. С. Пайкачев, Л. Н. Мизеровский, Химия и химич. технология, 15, 1768, 1972.
8. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Харитонов, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., A13, 1109, 1971.
9. H. K. Reimshussel, J. Polymer Sci., 41, 457, 1959.
10. F. Wiloth, W. Dictrich, Makromolek. Chem., 21, 50, 1956.
11. А. В. Волохина, Химич. волокна, 1959, № 2, 16.
12. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1964, стр. 82.
13. C. Giori, B. T. Hayes, J. Polymer Sci., 8, A-1, 351, 1970.
14. P. R. Saunders, J. Polymer Sci., 3, 1221, 1965.
15. Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., A15, 2336, 1973.