

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 6

УДК 541.64:546.131

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА В ПАРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Разумовский Л. П., Родригес В. Х., Маркин В. Е.,
Заиков Г. Е.

Изучена деструкция пленок поликапроамида в парах соляной кислоты при 96°. За гидролизом образцов полимеров следили по изменению ММ и по связыванию HCl концевыми аминогруппами в ходе реакции. Оба метода позволяют вычислить эффективную константу скорости гидролиза. Для обработки экспериментальных данных предложено уравнение, позволяющее вычислить K_{eff} с учетом доступности полимера.

Исследование деструкции твердых полимеров в парах кислот важно для прогнозирования стойкости полимерных изделий в процессе эксплуатации. В теоретическом плане данный тип деструкции изучен пока недостаточно. Это связано в первую очередь со сложностью изучаемых систем, а именно, с необходимостью учета структурных и сорбционных свойств полимера.

В качестве объекта исследования была выбрана промышленная поликапроамидная пленка ПК-4 ($l=60 \text{ мкм}$), предварительно обработанная, как описано ранее [1]. Такой выбор обусловлен тем, что для полиамидных макромолекул в растворе установлен механизм гидролитической деструкции, а для твердых полимеров изучена диффузия и растворимость воды и водных растворов кислот. Молекулярную массу исходного полимера определяли вискосиметрически в идеальном растворителе Саундерса при 25° [2] и в 50%-ной H_2SO_4 при 30° [3]. В первом растворителе получали значение $M_n=17\,200$, во втором — $\bar{M}_n=8800$. Эти значения молекулярных масс хорошо согласуются с данными работы [4], где было показано, что для поликапроамида выполняется соотношение $M_n \approx 2\bar{M}_n$. В дальнейшем для наблюдения за изменением молекулярной массы в ходе гидролиза был выбран второй растворитель, так как для него времени истечения раствора и растворителя не зависят от количества кислоты, сорбируемой полимером в ходе деструкции. Время истечения измеряли с погрешностью $\pm 0,2$ сек., точность терmostатирования $\pm 0,05^\circ$. Концентрацию растворов кислот определяли на приборе «РН-340». Контроль за изменением содержания кристаллической фазы при деструкции осуществляли рентгенографически.

Гидролиз образцов полимера проводили в стеклянных ампулах объемом $\sim 9 \text{ см}^3$. Пленка держалась на стеклах ампулы на некотором расстоянии от поверхности раствора кислоты, вводимой на дно с помощью пипетки. Ампулы замораживали в жидким азотом, вакуумировали при давлении $1 \cdot 10^{-1} \text{ тор}$ в течение нескольких минут и запаивали. Подготовленные таким образом ампулы (4–6 штук) помещали в термостат при $96 \pm 0,1^\circ$. Через определенный промежуток времени их вынимали из термостата и вискосиметрически анализировали изменение молекулярной массы пленок, подвергшихся деструкции *.

Параллельно на контрольных образцах определяли количество кислоты и воды, сорбируемое пленкой в процессе гидролиза. Для этого оценивали изменение веса пленки и pH рабочего раствора кислоты. В предварительных экспериментах было показано, что равновесное содержание кислоты и воды в полимере зависит от температуры, веса пленки, а также концентрации и объема вводимого раствора кислоты. При выбранных нами начальных условиях (96° , $t_{\text{пол}} \approx 46 \text{ мг}$, $\sim 1,4 \cdot 10^{-5}$ моля 4 н. HCl) вся кислота из раствора сорбируется полимером, причем сорбционное равновесие достигается за несколько минут. Поскольку пленку подвергали гидролизу

* Для расчетов использовали среднее значение из 4–6 опытов. Погрешность определения характеристической вязкости $\pm 3\%$.

в течение ~ 20 час., можно пренебречь диффузионной стадией процесса и считать, что в начальный момент времени в пленке находится известное количество кислоты. Использование описанной методики гидролиза (при отсутствии контакта пленки с жидкой фазой) значительно упрощает интерпретацию кинетических данных, так как не происходит растворения продуктов гидролиза в растворе кислоты.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ и \bar{M}_n рассчитывали из уравнений [3]

$$\frac{\eta}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\bar{M}_n = K[\eta]^\alpha, \quad (2)$$

где c — концентрация раствора полимера; $K'=0,31$; $K=19\,200$; $\alpha=1,1$.

Результаты эксперимента представлены на рис. 1. Однако использовать полученные значения \bar{M}_n для определения константы скорости ги-

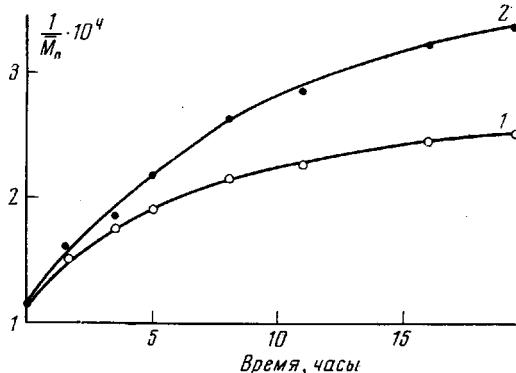


Рис. 1. Изменение $1/\bar{M}_n$ в ходе гидролиза ПК-4 при расчете по формулам 2 (1) и 6 (2); 96°

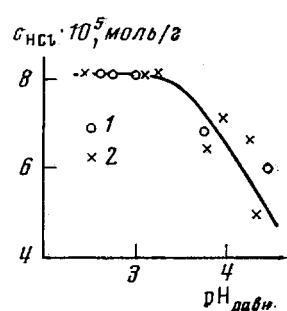


Рис. 2. Изотерма сорбции HCl пленкой ПК-4 из жидкой (1) и газовой фазы (2)

дролиза нельзя. Дело в том, что поскольку полиамид является частично-кристаллическим полимером, гидролиз протекает не во всем объеме полимера, а только в объеме аморфной и на поверхности кристаллической фаз. Это приводит к необходимости учитывать доступность полимера [5]. Доступность при 96° была определена по методу изотопного $\text{D} \rightarrow \text{H}$ обмена [5]. Оказалось, что она составляет $82 \pm 5\%$. Содержание кристаллической фазы в ходе реакции оставалось неизменным. Покажем, каким образом доступность влияет на вычисление \bar{M}_n из данных характеристической вязкости. Установлено [3, 6, 7], что гидролитическая деструкция поликарбоната в гомогенных условиях происходит по закону случая. В предположении, что это справедливо и для твердой фазы, можно для исходного полимера записать соотношение $\bar{M}_n \approx \bar{M}_v \approx 2\bar{M}_n$ (так как α близко к единице). В ходе реакции это соотношение для каждой из фаз (доступной и недоступной) в отдельности будет сохраняться, но для образца полимера в целом оно будет непрерывно изменяться. В общем случае

$$[\eta] = K_\eta \sum_{i=1}^n f_i M_{\eta_i}, \quad (3)$$

где f_i — весовые доли молекул с молекулярной массой M_{η_i} . В нашем случае коэффициенты f_i являются долями доступной и недоступной фаз и, следовательно

$$[\eta] = f_1 [\eta]_1 + f_2 [\eta]_2 \quad (4)$$

Здесь $[\eta]_1$ и $[\eta]_2$ — характеристическая вязкость доступной и недоступной фаз. Далее, так как $f_2 [\eta]_2 = f_2 [\eta]_0$ и $f_2 = (1 - f_1)$, где $[\eta]_0$ — характери-

стическая вязкость исходного полимера, то

$$[\eta]_1 = \frac{[\eta] - (1-f_1)[\eta]_0}{f_1} \quad (5)$$

$$\bar{M}_n = K \left[\frac{[\eta] - (1-f_1)[\eta]_0}{f_1} \right]^\alpha \quad (6)$$

Формула (6) позволяет вычислить изменение среднечисленной массы \bar{M}_n только в реакционном объеме. Если расчет по формуле (2) показывает изменение \bar{M}_n от 8800 до 5200, то, например, при доступности 60% \bar{M}_n в аморфной фазе падает до 2800, а в кристаллической остается неизменной. Естественно, что значения констант скоростей гидролиза, вычисляемые из экспериментальных данных, будут зависеть от величины доступности. Так, при распаде по закону случая использование значений $f_1=60$ и 100% дает значения констант скоростей, отличающиеся в 3 раза. На рис. 1 (кривая 2) показано изменение $1/\bar{M}_n$ в аморфной области.

В нашем случае за кинетикой гидролиза пленок ПК-4 можно следить также по накоплению концевых аминогрупп, образующихся при разрыве амидных связей. Известно [8, 9], что при обработке полиамида растворами соляной кислоты последняя сорбируется полимером, солеобразно связываясь концевыми аминогруппами. Причем, в интервале равновесных значений pH 2–3,3 количество сорбированной кислоты равно количеству концевых аминогрупп. Протяженность и положение этого интервала зависят от природы полиамида и присутствия в растворе добавок солей, например KCl. Мы определили этот интервал для ПК-4 путем сорбции пленкой кислоты из жидкой фазы и из пара в отсутствие химической реакции. При сорбции из жидкости образец полимера весом 45–300 мг опускали в раствор кислоты (~20 мл) с известным pH. Опыты проводили в закрытых бюксах с перемешиванием. Через определенные промежутки времени измеряли pH раствора. При 25° сорбционное равновесие достигается через 48 час. Зная начальное pH и равновесное, можно вычислить количество кислоты, сорбированное полимером.

Сорбцию из пара изучали в ампулах, причем время сорбции и навеску раствора кислоты выбирали так, чтобы вся кислота сорбировалась полимером. Затем образец пленки десорбировал кислоту при 25° в 10–20 мл воды. При перемешивании сорбционное равновесие наступало через 2 суток. Оценку количества связанной кислоты проводили так же, как в случае сорбции из жидкости. Результаты указанных сорбционных опытов представлены на рис. 2. Для исследованного полиамида на изотерме сорбции имеется плато в области равновесных pH 2,5–3,4. Расчеты показали, что если использовать значение доступности 68%, то в областях pH, соответствующих плато, отношение молей сорбированной кислоты и концевых аминогрупп близко к единице. Наличие на изотерме сорбции плато позволяет в любой момент времени определять содержание концевых аминогрупп в деструктирующем полимере.

Как уже отмечалось, гидролиз образцов ПК-4 проводили при 96° с таким объемом кислоты, чтобы вся она сорбировалась полимером. При разрыве амидных связей вновь образующиеся концевые аминогруппы связывают молекулы HCl. Это означает, что в ходе реакции содержание «свободной» HCl в образце должно непрерывно уменьшаться. Следовательно, измерение количества связанной кислоты может служить методом изучения кинетики гидролиза амидных групп. Сказанное здесь иллюстрируется рис. 3. На этом же рисунке приведены расчетные значения содержания «свободной» кислоты, полученные из вискозиметрических данных изменения \bar{M}_n при трех различных доступностях. Хорошее совпадение полученных результатов (при доступности 82%) позволяет вычислить константу скорости гидролиза, располагая данными либо по изменению \bar{M}_n , либо по кинетике накопления связанной кислоты.

В силу того, что катализатор (HCl) расходуется в ходе реакции, кинетика гидролиза амидных групп должна описываться уравнением второго порядка

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{аф}} (B_0 - x) (A_0 - x), \quad (7)$$

где x — концентрация расщепившихся амидных связей, B_0 и A_0 — соответственно концентрации соляной кислоты (0,341 моль/л) и амидных групп (10,13 моль/л). Уравнение (7) может быть решено в виде [10]

$$\ln \frac{B_0(A_0-x)}{A_0(B_0-x)} = K_{\text{аф}}(A_0 - B_0)t \quad (8)$$

Из рис. 4 видно, что экспериментальные данные хорошо спроямляются в соответствующих координатах уравнения (8), и значение $K_{\text{аф}}$ может быть найдено из графика.

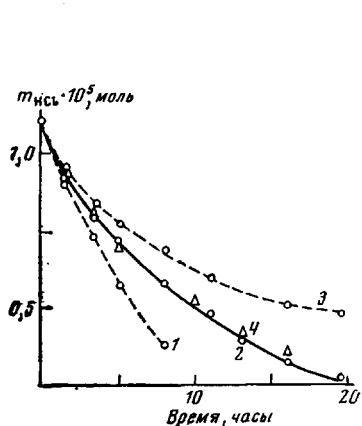


Рис. 3

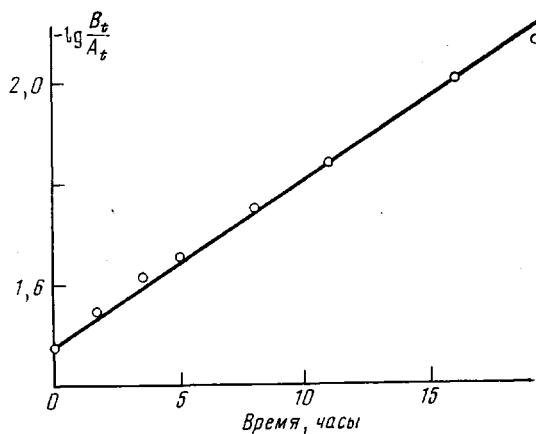


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания свободной HCl в образце в ходе гидролиза, рассчитанное из изменения M_n при доступности 60 (1), 82 (2) и 100° (3); 4 — экспериментальные данные

Рис. 4. Зависимость $\lg(B_t/A_t)$ от времени в реакции кислотного гидролиза ПК-4 при 96° ($K_{\text{аф}}=1,3 \cdot 10^{-4} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{мин}$)

Проведенное изучение деструкции поликаапрамида в парах показало, что для систем твердый полимер — агрессивная среда обработку кинетических данных необходимо проводить с учетом доступности полимера и его сорбционных свойств. В свою очередь такой учет требует выбора оптимальных условий эксперимента: температуры, веса образца полимера, концентрации и количества кислоты.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. C. Маркин, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, А. Н. Мачюлис, Высокомолек. соед., A12, 2174, 1970.
2. G. K. Saunders, J. Polymer Sci., 57, 131, 1961.
3. K. Hoshino, M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4816, 1951.
4. W. Grihl, Faserforsch. und Textiltechn., 6, 290, 1955.
5. B. C. Маркин, Диссертация, 1974.
6. D. Heikens, J. Polymer Sci., 22, 65, 1956.
7. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 1048, 1972.
8. A. R. Mathuson, C. S. Whewell, P. Williams, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2009, 1964.
9. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 29, 1242, 1956.
10. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974, стр. 147.