

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXI

1979

№ 8

УДК 541.64:546.131

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА В ПАРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

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

Изучена кинетика гидролиза полиамидных пленок при различных температурах, концентрациях воды и кислоты. Проведение реакции в парах соляной кислоты позволило избежать ряда причин, затруднявших рассмотрение процесса, и наглядно продемонстрировать необходимость учета структурных и сорбционных свойств полимера при исследовании систем полимер – агрессивная среда. На основе полученных результатов предложена схема гидролиза, хорошо описывающая экспериментальные данные. Величина энергии активации процесса составляла $19,5 \pm 2,5$ ккал/моль. Изучено также влияние активности паров воды и температуры на доступность полимера.

Интерес к изучению деструкции твердых полимеров связан с необходимостью решения практически важной задачи – прогнозирования стойкости полимерных изделий в агрессивных средах. В теоретическом плане данный тип деструкции разработан пока недостаточно. Это связано в первую очередь со сложностью рассматриваемых систем и необходимостью учета структурных и сорбционных свойств.

Целью настоящей работы было выяснение механизма гидролиза полиамидов в парах соляной кислоты. Выбор полиамида как объекта исследования обусловлен тем, что для твердых полимеров изучена диффузия и растворимость воды и разработан метод определения доступности [1].

В работе использовали промышленную поликарбонатную пленку ПК-4 толщиной 60 мкм и тонкие поликарбонатные пленки толщиной 2–5 мкм, отлитые из раствора в 98%-ной муравьиной кислоте. Пленки ПК-4 предварительно кипятили 5 час. в дистиллированной воде в атмосфере аргона для удаления низкомолекулярных фракций.

За кинетикой гидролиза полимерных образцов наблюдали по изменению молекуллярной массы и по накоплению концевых амидных групп, как описано в [2].

Доступность определяли методом изотопного $H \rightarrow D$ обмена по полосе поглощения ND-групп при 2480 см^{-1} [1]. В специально поставленных экспериментах было найдено, что коэффициент экстинции ϵ_{ND}^{2480} равен $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{моль}$. Контроль за изменением содержания кристаллической фазы при деструкции осуществляли рентгенографически.

Для дейтерирования тонких пленок и записи их ИК-спектров использовали специальную вакуумную кювету с окошками из CaF_2 . Устройство кюветы позволяло снимать ИК-спектры, не изменяя положения пленки в луче спектрометра «Spectord-71 IR».

Первые данные по гидролизу твердых полиамидов приведены в работе [3], в которой авторы ограничились измерением количества концевых NH_2 -групп, образующихся в ходе реакции. Поскольку процесс гидролиза не описывался уравнением первого порядка, в последующих работах ряд авторов использовал уравнение Фроста и Динцесса [4–6]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(1-x)}{1-\beta(1-x)}, \quad (1)$$

где x — концентрация реагента, прореагировавшего к моменту времени t , в долях; k — некоторая постоянная во времени реакции; β — коэффициент торможения, вызываемого диффузией реагентов через поверхностный слой материала.

Удовлетворительно описывая кинетику процесса, уравнение (1) не позволяет предсказать скорость реакции в зависимости от условий эксперимента (k и β каждый раз вычисляли непосредственно из самого эксперимента).

Кроме этого неясно, почему коэффициент β слабо зависит от температуры, концентрации кислоты и природы полiamida.

Локханде и др. [7] замедление реакции (отклонение от уравнения первого порядка) приписывали наличию двух констант скорости. Снача-

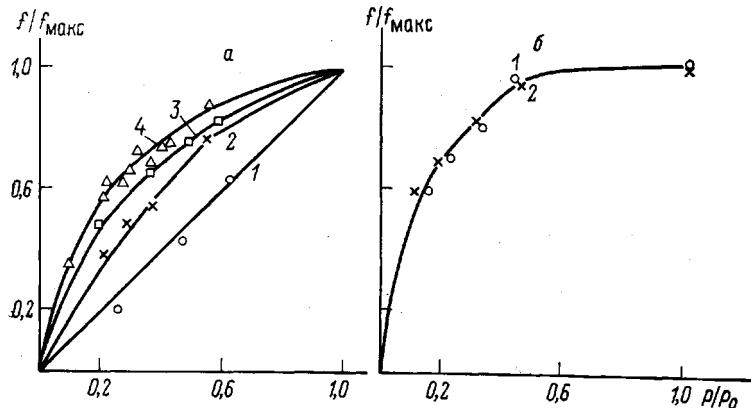


Рис. 1. Зависимость f/f_{\max} . а — от активности паров воды при T , °С: 23 (1), 35,5 (2), 45 (3), 57 (4); б — для пленки, содержащей 0,4 моль/л HCl при T , °С: 57 (1) и 25 (2)

ла быстро гидролизовалась доступная часть полимера, а затем медленно — недоступная. Но в экспериментальных данных, приведенных в работе, имеется некоторое противоречие. С одной стороны, после того, как происходит приблизительно один разрыв на макромолекулу, начинает гидролизоваться недоступная часть (т. е. доступность приблизительно 1%). С другой стороны, значение доступности, полученное по ацетилированию концевых NH_2 -групп, колеблется в интервале 75—84%.

Замедление реакции могло быть вызвано рядом факторов: 1) низкомолекулярные фракции, образующиеся в ходе реакции, вымываются в внешний раствор; 2) часть связей в волокне находится в напряженном состоянии и их гидролиз протекает быстрее [8]; 3) концентрация «свободной» кислоты (не связанный концевыми группами) уменьшается в ходе реакции; 4) не учитывается доступность образцов полимера.

Чтобы учсть возможные причины замедления, скорости процесса, в данной работе гидролиз проводили в парах соляной кислоты. Это позволило избежать непосредственного контакта образца с жидкой фазой, но потребовало определения зависимости доступности f от активности паров воды. Дело в том, что доступность является функцией не только температуры [9, 10], как это имеет место в растворах, а и давления пара [9, 11]. Условия же эксперимента по ряду причин требовали проведения реакции в ненасыщенных парах. Из данных, представленных на рис. 1, а, видно, что доступность возрастает с увеличением p/p_0 и температуры. При этом с увеличением температуры предельные значения доступности f_{\max} достигаются при более низких относительных давлениях. Аналогичная картина наблюдается, если исходная пленка содержит некоторое количество соляной кислоты, рис. 1, б; уже при $p/p_0 \approx 0,5$ доступность ока-

зывается такой же, как и в насыщенных парах. Зависимость доступности пленок ПК-4, дейтерированных в насыщенных парах или водных растворах H_2O+D_2O , от температуры представлена на рис. 2. В случае, если пленка предварительно сорбировала кислоту, как описано в методике [2], значения доступности получались несколько заниженными. Вероятно, это связано с тем, что кислота, блокируя амидные группы, препятствует реакции изотопного $H \rightarrow D$ обмена.

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что все эксперименты по гидролизу ПК-4 проводили в условиях, когда доступ-

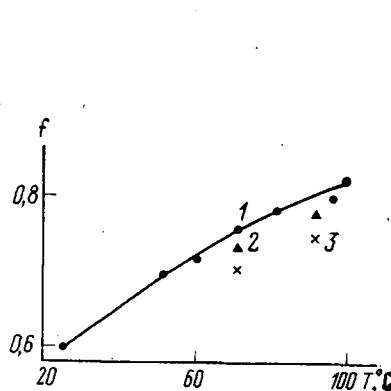


Рис. 2. Изменение доступности пленок ПК-4 от температуры; в отсутствие HCl (1) и при концентрации HCl , моль/л: 0,2 (2) и 0,8 (3)

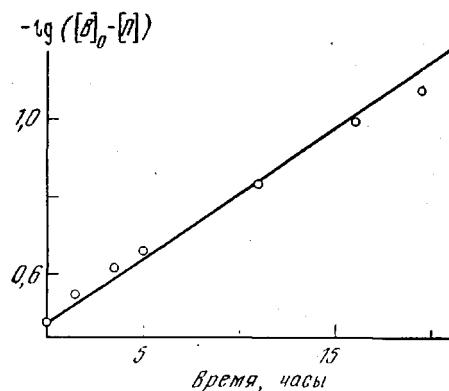


Рис. 3. Зависимость $\lg([B]_0 - [\Pi])$ от времени в реакции кислотного гидролиза ПК-4; 96° , $[H_2O]_0 = 3,2$ моль/л, $B_0 = 0,34$ моль/л

ность не зависела от активности паров воды (таблица). Содержание кристаллической фазы в ходе реакции оставалось неизменным.

Так как поликарбонат обладает избирательной сорбицией по отношению к молекулам кислоты, условия эксперимента подбирали таким образом, чтобы вся кислота из раствора сорбировалась образцом полимера за

Кинетические параметры гидролиза полiamидных пленок ПК-4 при различных условиях

T, °C	p/p_0	$[H_2O]_0^*$ моль/л	B_0^*	$k_{\text{эфф}}^{**} \cdot 10^4$	$k_{\text{эфф}}^{***} \cdot 10^4$
				л/моль·мин	
105	Насыщенный	5,2	0,74	4,1	8,7
96	»	5,7	0,77	2,7	4,8
96	0,80	5,3	1,08	2,1	4,3
96	0,84	3,9	0,45	1,6	4,0
96	0,61	3,5	0,69	1,3	4,5
96	0,70	3,2	0,34	1,3	4,2
96	Насыщенный	6,0	0,79	1,5	2,7
76	»	6,3	0,79	0,70	1,1
65	»	6,9	1,13	0,21	0,35
65	»	7,3	0,79	0,27	0,41

* На литр аморфной фазы. ** Значения $k_{\text{эфф}}$, рассчитанные по схеме (2); *** по схемам (3, 4).

время, малое по сравнению со временем реакции (пленку помещали в ампулу над раствором HCl). В ходе реакции содержание «свободной» HCl в образце должно непрерывно уменьшаться в результате связывания ее вновь образующимися концевыми NH_2 -группами. В силу этого процесс изменения концентрации амидных групп не должен описываться уравнени-

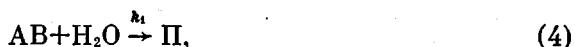
нием первого порядка. Ранее [8] нами был предложен следующий возможный механизм реакции:



где A — гидролизующиеся амидные группы ($A_0 = 10,13$ моль/л), B — «свободная» кислота, Π — продукты реакции.

Такая модель хорошо объясняла экспериментальные данные: расход амидных связей по уравнению второго порядка, а также расход кислоты по уравнению псевдопервого порядка ($[A] \gg [B]$) (рис. 3). Однако такая схема не совсем верно отражает процесс. Дело в том, что рассчитанные по этой схеме значения $k_{\text{аф}}$ зависят от условий эксперимента, причем заметна явная связь между концентрацией воды в полимере и значением $k_{\text{аф}}$ (таблица).

Рассмотрим кинетическую схему гидролиза полiamидов под действием кислот, учитывая роль воды



где AB — реакционная форма, K_p — константа равновесия, k_1 — константа скорости лимитирующей стадии.

Согласно этой схеме, молекулы HCl быстро и равновесно присоединяются к амидной связи, а затем образующийся комплекс реагирует с водой, давая продукты реакции.

Скорость накопления продуктов будет

$$\frac{d[\Pi]}{dt} = k_1 [AB][H_2O] \quad (5)$$

Учитывая уравнение баланса

$$[B_0] = [B] + [AB] + [\Pi], \quad (6)$$

где B_0 — начальная концентрация «свободной» HCl в полимере и наличие равновесия

$$K_p = [AB]/[A][B], \quad (7)$$

а также то, что изменением концентрации [A] по сравнению с [B] можно пренебречь, получаем решение уравнения (5)

$$\ln \frac{[H_2O]_0 - [\Pi]}{[H_2O]_0[B_0 - \Pi]} = k_{\text{аф}} [[H_2O]_0 - [B]_0]t, \quad (8)$$

где

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_1}{1 + 1/K_p[A]_0} \quad (9)$$

Если в ходе реакции концентрация H_2O изменяется незначительно, то решение уравнения (5) принимает вид

$$\ln \frac{[B_0]}{[B]_0 - [\Pi]} = k_{\text{аф}} [H_2O]_0 t \quad (10)$$

Уравнения (8) и (10) позволяют вычислить значения $k_{\text{аф}}$ (таблица) из данных по накоплению новых концевых NH_2 -групп в полимере или по расходу амидных групп. Действительно, если мы продифференцируем уравнение баланса

$$[A]_0 = [A] + [AB] + [\Pi], \quad (11)$$

то получим

$$d([A] + [AB])/dt = -d[\Pi]/dt \quad (12)$$

В рамках данной модели нельзя определить значение k_1 , так как для этого необходимо провести эксперименты с различной исходной концентрацией амидных групп $[A]_0$. Зависимость $k_{\text{рф}}$ от температуры спрямляется в координатах уравнения Аррениуса, а величина энергии активации составляет $19,5 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$.

Таким образом, проведение реакции гидролиза в парах соляной кислоты в специальных условиях позволило избежать ряда причин, затруднявших кинетическое описание процесса. Однако в общем случае для корректного рассмотрения процесса деструкции необходимо учитывать изменение структурных и сорбционных свойств в системе полимер — агрессивная среда в ходе реакции. Предложенная на основе экспериментальных данных схема гидролиза поликапроамида хорошо описывает кинетические данные.

Институт
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Маркин, Ю. Г. Ткач, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A15, 2744, 1973.
2. Л. П. Разумовский, В. Х. Родригес, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A19, 1357, 1977.
3. E. Elöd, H. G. Fröhlich, Mell. Text, 30, 103, 1949.
4. E. K. Манкаш, А. Б. Пакшвер, Ж. физ. химии, 25, 468, 1951.
5. B. Doležel, Chem. průmysl., 6, 463, 1956.
6. J. Ruszak, G. Lepenye, Kolorisztikai Ert., 10, 226, 1968.
7. N. Bhattacharyya, H. T. Loknande, J. Appl. Polymer Sci., 20, 873, 1976.
8. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, В. В. Соловьев, Механика полимеров, 1977, 854.
9. В. С. Маркин, Л. П. Разумовский, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A18, 1187, 1976.
10. P. Schmidt, B. Schneider, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 31, 1896, 1966.
11. R. Puffr, J. Sebenda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 75, 1964.

POLYCAPROAMIDE DEGRADATION IN HYDROCHLORIC ACID VAPOURS

Razumovsky L. P., Rodriges V. Kh., Markin V. S.,
Zatkov G. E.

Summary

Kinetics of the hydrolysis of polyamide films has been studied at different temperatures and concentrations of water and acid. The reaction behavior in hydrochloric acid vapours makes it possible to avoid a number of factors that complicate the process consideration. It has shown the necessity to take into consideration the structural and sorption polymeric properties at the investigation of the system: polymer — agressive medium. On the basis of the results obtained, a scheme of hydrolysis is presented well describing experimental data. The activation energy value is $19,5 \pm 2,5 \text{ kkal/mole}$. The effect of the activity of water vapours and temperature on polymer accessibility have also been studied.
