

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1982

УДК 541.64:547.466.1

## РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД — КАПРОЛАКТАМ — ВОДА НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА

*Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. Е., Базаров Ю. М.,  
Быков А. Н.*

Показано, что с термодинамической точки зрения реакции конденсации концевых групп макромолекул и полиприсоединения капролактама, протекающие в аморфной фазе твердого полимера при 443–483 К, аналогичны соответствующим реакциям в расплаве полимера, а температурные зависимости констант, характеризующих условия амидного равновесия и равновесия цикл — цепь, описываются уравнениями  $\lg K_2 = -1658,3/T - 0,4575$ ,  $\lg K_3 = 896,9/T - 1,532$ .

Конденсационное и полимеризационное равновесия в системе поликапроамид (ПКА) — капролактам (КЛ) — вода при температурах, больших температуры плавления полимера, исследовались и обсуждались неоднократно [1–6], тогда как данные, касающиеся аналогичных равновесий в твердой фазе, почти отсутствуют, хотя известно [7–10], что в случае, когда реакция проводится на 30–40 К ниже температуры плавления ПКА, возможно получение очень высокомолекулярных продуктов, содержащих столь малые количества мономера и олигомеров, что вполне реальной становится переработка их в нити и волокна без стадии демономеризации.

Практические преимущества такой технологии очевидны, и поэтому исследование ее теоретических аспектов и, в частности, анализ равновесия в системе ПКА — капролактам —  $H_2O$  ниже температуры плавления полимера представляет несомненный интерес.

Поскольку твердый ПКА является двухфазной аморфно-кристаллической системой, а концевые группы и молекулы низкомолекулярных веществ (вода, мономер, олигомеры) сконцентрированы в одной из них — аморфной фазе [8], условия амидного равновесия и равновесия цикл — цепь запишутся следующим образом

$$K_2 = \frac{[-NHCO-]_p [H_2O]_p / (1-\alpha)}{[-NH_2]_p [-COOH]_p / (1-\alpha)^2} = \frac{[-NHCO-]_p [H_2O]_p}{[-NH_2]_p [-COOH]_p} (1-\alpha) \quad (1)$$

$$K_3 = \frac{1 - 1/\bar{P}}{[KL]_p} (1-\alpha) \approx \frac{(1-\alpha)}{[KL]_p} \quad (2)$$

Здесь  $[-NHCO-]_p$ ,  $[-NH_2]_p$ ,  $[-COOH]_p$ ,  $[KL]_p$ ,  $[H_2O]_p$  — равновесные концентрации амидных и концевых групп, капролактама и воды в молях на кг реакционной смеси,  $\alpha$  — степень кристалличности полимера.

Если ПКА получен в отсутствие регуляторов молекулярной массы ( $[-NH_2]_p = [-COOH]_p$ ), а концентрации реагирующих частиц отнесены к осново-молю, из (1) следует

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K_2}{[H_2O]_p (1-\alpha)}}$$

Основываясь на соотношениях, полученных в работе [11], легко показать, что в случае использования следующих сильных регуляторов ММ будут справедливы уравнения:

для монокарбоновых кислот иmonoаминов

$$\bar{P} = \sqrt{\left\{ \frac{K_2 [Per]_0}{2(1-\alpha) [H_2O]_p} \right\}^2 + \frac{K_2}{[H_2O]_p (1-\alpha)} - \frac{K_2 [Per]_0}{2(1-\alpha) [H_2O]_p}}$$

для дикарбоновых кислот и диаминов

$$\bar{P} = \left( [Per]_0^2 + \frac{(1-\alpha)[H_2O]_p}{K_2} \right)^{-1/2}$$

для амидов, солей карбоновых кислот и аминов

$$\bar{P} = \left( [Per]_0 + \sqrt{\frac{(1-\alpha)[H_2O]_p}{K_2}} \right)^{-1}$$

Принятие концепции, согласно которой реакции поликонденсации-гидролиза и полимеризации-деполимеризации протекают в аморфной фазе твердого ПКА, приводит к выводу о правомерности применения к описанию температурных зависимостей соответствующих констант равновесия уравнений, полученных при исследовании реакций в расплаве полимера.

Действительно, так как фазовое состояние компонентов системы остается неизменным<sup>1</sup> (в обоих случаях жидким мономером и газообразная вода растворены в аморфной фазе полимера), есть основания полагать, что с

точностью до величин  $\int_{T_1}^T \Delta C_p dT$  и  $\int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$  значения термодинамических

параметров равновесий ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ), рассчитанные из данных, относящихся к температурам, большим температуры плавления ПКА, должны быть справедливы и для твердой аморфной фазы. Близость значений энталпий полимеризации капролактама, найденных из термохимических данных для 343 К [11] ( $-13,8$  кДж/моль) и температурной зависимости  $K_3$  в области 493–583 К [13] ( $-14,7 \pm 1,3$  кДж/моль), подтверждает обоснованность подобной точки зрения.

Практически же это означает, что в соответствии с приведенными выше формулами увеличение  $\bar{P}$  (при  $[H_2O]_p = \text{const}$ ) и уменьшение  $[KL]_p$  при переходе к реакции в твердой фазе должно быть следствием и увеличения  $K_2$  и  $K_3$ , и уменьшения количества амидных связей ПКА, участвующих в реакции (доля аморфной фазы в изотропном ПКА, полученным реакцией в расплаве, составляет ~60% [14]).

Для проверки этого предположения и оценки величин констант  $K_2$  и  $K_3$  при температурах, меньших  $T_{\text{пл}}$  ПКА, в настоящей работе было исследовано равновесие в системе ПКА – капролактам –  $H_2O$  при 443–483 К и  $[H_2O]_p = 0,16–0,73$  моль/кг ( $0,29–1,30$  вес. %).

Специфика рассматриваемой системы в экспериментальном отношении заключается в трудности достижения состояния равновесия. Чтобы уменьшить вероятность работы с неравновесными образцами, мы использовали следующий прием. Сначала путем измерения относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ПКА в серной кислоте была ориентировочно исследована кинетика поликонденсации форполимеров в выбранных температурно-влажностных условиях (рис. 1) и оценено время, в течение которого достигаются практически постоянные значения  $\eta_{\text{отн}}$ , а затем поставлена специальная серия опытов при тех же значениях параметров, но с длительностью в 2–12 раз большей, чем следовало из предварительной оценки. Результаты анализов полимеров, полученных в этой серии, суммированы в табл. 1, 2.

Прежде всего необходимо отметить, что значения  $K_2$  и  $K_3$ , рассчитанные с учетом степени кристалличности полимера, действительно достаточно хорошо согласуются с величинами, вычисленными по уравнениям

$$\lg K_2 = 1761,4/T - 0,6614 \quad (3); \quad \lg K_3 = 769,2/T - 1,2784, \quad (4)$$

полученным [4, 13] в результате обработки данных по амидному равновесию и равновесию цикл – цепь при  $T > T_{\text{пл}}$  ПКА.

Математическая же обработка всей совокупности данных<sup>2</sup> по температурной зависимости  $K_2$  и  $K_3$ , имеющихся в настоящее время (рис. 2), приводит к уточненным уравнениям

<sup>1</sup> Сказанное не относится к олигомерам, которые вследствие их высоких температур плавления [12] должны присутствовать в аморфных областях ПКА в виде второй, по-видимому, кристаллической фазы.

<sup>2</sup> При расчете не учитывались лишь значения констант, приведенные в работах [15, 16], так как первые рассчитаны только на основе вискозиметрических измерений и являются аномально низкими, а вторые относятся, как показано в [17], к неравновесным образцам.

Таблица 1

## Результаты анализов ПКА, достигших амидного равновесия в твердой фазе

Длительность реакции, ч	T, К	[H <sub>2</sub> O] <sub>p</sub> , моль/кг	[-NH <sub>2</sub> ] <sub>p</sub> , ммоль/кг	[-COOH] <sub>p</sub> , ммоль/кг	$\eta_{\text{отн}}^*$	d *, кг/м <sup>3</sup>	$\alpha$ , %	$K_2$	$K_2$ (расчет по уравнению (3))
520–570	443	0,38±0,03	32,8±1,1	33,9±1,1	3,54	1143	38,8	1802±250	2070
350–590	443	0,72±0,04	45,7±1,9	47,6±2,3	2,78	1149	43,2	1622±230	
276–369	453	0,69±0,04	45,0±1,2	44,5±1,2	2,75	1151	44,9	1640±180	1690
210–290	463	0,73±0,02	49,6±0,4	49,5±2,0	2,66	1153	46,1	1380±100	1390
220–330	473	0,67±0,02	48,6±2,3	52,7±1,3	2,63	1157	49,0	1144±110	1150
255–368	483	0,71±0,05	60,9±0,7	60,0±1,6	2,39	1157	49,0	841±90	—
255–368	483	0,64±0,04	54,1±2,0	50,8±1,8	2,52	1156	48,3	1024±130	—
215–368	483	0,46±0,02	51,9±0,7	50,1±1,2	2,71	1156	48,3	800±60	965
255–368	483	0,34±0,03	42,8±1,5	43,4±2,3	2,91	1152	45,4	851±140	—
255–368	483	0,16±0,01	22,8±1,4	23,1±2,7	—	1151	44,7	1395±320	—

\* Стандартное отклонение при определении  $\eta_{\text{отн}}$  и d составляло ±0,02 и ±1,0 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

Таблица 2

## Результаты анализов ПКА, достигшего равновесия цикл – цепь в твердой фазе

T, К	[H <sub>2</sub> O] <sub>p</sub> , моль/кг	[КЛ] <sub>p</sub> , вес. %	$K_3^*$ , кг/моль	$K_3$ , кг/моль, расчет по уравнению (4)	[НМС] <sub>p</sub> , вес. %	[ОЛ] <sub>p</sub> , вес. %
443	0,38	2,05±0,04	3,38±0,07	2,87	2,54±0,10	0,49±0,14
443	0,72	1,86±0,10	3,44±0,16	2,87	2,43±0,15	0,57±0,25
453	0,69	2,06±0,10	3,03±0,15	2,63	2,39±0,03	0,33±0,13
463	0,73	2,24±0,08	2,72±0,09	2,42	2,74±0,07	0,50±0,15
473	0,67	2,64±0,05	2,18±0,04	2,23	3,09±0,06	0,45±0,11
483	0,16	3,07±0,10	2,03±0,06	2,06	3,51±0,10	0,44±0,20
483	0,34	3,02±0,10	2,04±0,06	2,06	3,61±0,10	0,59±0,30

\* Расчет по уравнению (2) с учетом степени кристалличности.

Примечание. [НМС]<sub>p</sub>, [ОЛ]<sub>p</sub>—равновесные концентрации низкомолекулярных соединений и олигомеров.

$$\lg K_2 = 1658,3 / -0,4575 \quad (5)$$

$$\lg K_3 = 896,9 / T - 1,532, \quad (6)$$

согласно которым средние значения термодинамических параметров  $\overline{\Delta H}$  (кДж/моль) и  $\overline{\Delta S}$  (Дж/моль·К) процессов поликонденсации и полипри- соединения составляют:  $-31,7 \pm 0,7$  и  $-17,1 \pm 0,8$  и  $8,7 \pm 1,4$  и  $29,3 \pm 1,6$  соответственно.

Если принять во внимание, что экспериментально определенная теплота полимеризации капролактама при 504,5 К составляет  $-13,8$  кДж/моль [24], то вытекающее из приведенных расчетов значение  $\Delta H$ , равное  $-17,1$  кДж/моль для 513 К, можно считать достаточно хорошо согласующимся с результатами прямого термохимического эксперимента.

Из приведенных данных также следует, что в изученной практически интересной области  $[H_2O]_p$  константы  $K_2$  и  $K_3$  не зависят от влажности полимера, а эквивалентное соотношение между концентрациями концевых групп разного типа не нарушается даже в течение очень длительного времени реакции.

Кроме того, как видно из рис. 2, вне зависимости от того, получен ли полимер в расплаве или твердой фазе, соотношение между среднечисленной степенью полимеризации, определенной из результатов титрования концевых групп, и относительной вязкости раствора полимера (1 г ПКА на 100 мл растворителя) в 95%-ной  $H_2SO_4$  описывается уравнением

$$\bar{P}_n = (102,3 \pm 2,0) (\eta_{\text{отн}} - 1)$$

которое вполне согласуется с полученным ранее [25, 26]

$$\bar{P}_n = 100(\eta_{\text{отн}} - 1)$$

Необходимо отметить, что и в отношении содержания олигомеров поведение системы в общем соответствует ожидаемому на основе результатов исследования реакции в расплаве. Так, согласно полученным нами данным,  $[\text{ОЛ}]_p$  в области 443–483 К не зависит от температуры реакции и влажности полимера и в расчете на аморфную фазу составляет  $0,87 \pm$

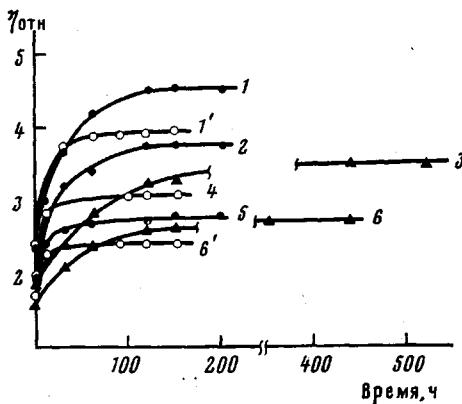


Рис. 1. Кинетические кривые изменения  $\eta_{\text{отн}}$  в процессе дополиконденсации ПКА в твердой фазе; значения  $[\text{H}_2\text{O}]_0$ : 0,4 (1, 1'); 0,6 (2); 1,0 (3); 0,8 (4); 1,3 (5); 1,6 вес.% (6, 6'); (1', 4, 6'); 463 (1, 2, 5) и 443 К (3, 6)

$\pm 0,20$  вес.%. Экстраполяция же данных Рамшюсселя [2] дает цифру 0,8–1,4 вес.%.

Таким образом, можно считать установленным, что с термодинамической точки зрения реакции конденсации концевых групп макромолекул и полиприсоединения капролактама, протекающие в аморфной фазе твердого ПКА при 443–483 К, аналогичны соответствующим реакциям, протекающим в расплаве полимера, а температурные зависимости их констант равновесия описываются обобщенными уравнениями (5) и (6).

Рассматривая полученные в работе данные с точки зрения их прикладной ценности, важно отметить два момента. Во-первых, проведение

реакции даже при 483 К позволяет снизить общее содержание низкомолекулярных продуктов в полимере до уровня, достигаемого в настоящее время при использовании метода вакуумной демономеризации, увеличив при этом фактический выход поли-

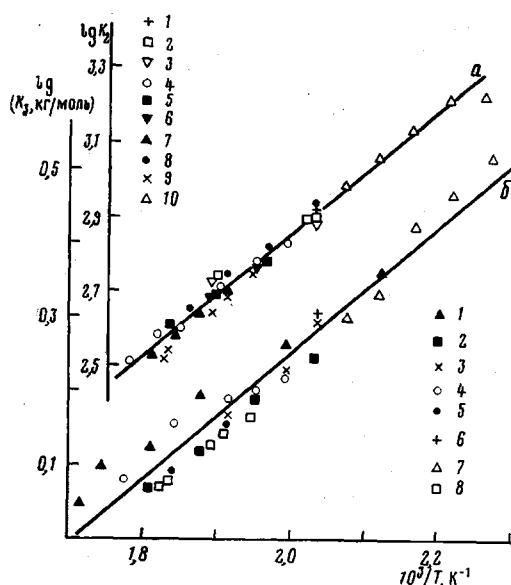


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости  $\lg K_2$  (а) и  $\lg K_3$  (б) от абсолютной обратной температуры: по данным работ а: [1] (1), [18], (2), [19] (3), [3] (4), [20] (5), [17] (6), [21] (7), [2] (8) и [6] (9), настоящая работа (10); б: [7] (1), [2] (2), [22] (3), [13] (4), [23] (5), [1] (6), настоящая работа (7), [6] (8)

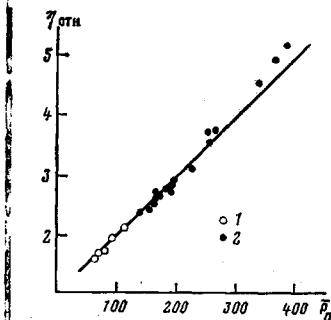


Рис. 3

Рис. 3 Зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  сернокислотных растворов ПКА от  $\bar{P}_n$ : полученного в расплаве (1) и в твердой фазе (2)

мера по крайней мере на 8% и изменив состав низкомолекулярных продуктов в лучшую, как нам представляется, сторону — вместо практически чистых олигомеров, остающихся в демономеризованном полимере, после стадии твердофазной дополимеризации ПКА содержит почти один капролактам.

Во-вторых, проведение реакции в твердой фазе позволяет синтезировать ПКА и с такой молекулярной массой, достижение которой в расплаве технически уже нецелесообразно. Например, согласно [27], для получения технической ПКА-нити с прочностью 1 Н/текс необходимо использовать полимер с  $M_n \approx 37\,000$ , т. е.  $\bar{P} \approx 330$ . Хотя, как показывают расчеты по приводившимся выше формулам, синтез такого полимера возможен при любой температуре, равной или меньшей 553 К, вследствие чрезвычайно высокой ( $\sim 3 \cdot 10^3$  Па·с [28]) вязкости его расплава при малых напряжениях сдвига проведение процесса в промышленных аппаратах, рассчитанных на реакцию при  $T > T_{pl}$  полимера, не представляется возможным. При реакции же в твердой фазе подобной проблемы не возникает, а в результате резкого ( $\sim$  до 400 Па·с) снижения вязкости расплава при напряжениях сдвига, реализуемых в условиях формования нитей [10], такой полимер вполне может быть переработан на современных формовочных машинах экструдерного типа [29].

Реакцию проводили<sup>3</sup> в две стадии: сначала получали форполимер полимеризацией капролактама в расплаве при 553 К в течение 7–15 ч, а затем проводили его дополнительную поликонденсацию и дополимеризацию в твердой фазе.

Методика подготовки и проведения реакции в расплаве аналогична описанной ранее [20]. Полученные на этой стадии блоки полимера быстро переносили в новые пробирки, которые вакуумировали до остаточного давления  $\sim 67$  Па, запаивали и выдерживали в масляном ультратермостате в течение различного времени.

Далее полимеры измельчали на токарном станке в тонкую стружку и анализировали на содержание амино- и карбоксильных групп по [30], низкомолекулярных соединений по [20] и капролактама по [31], предварительно проэкстрагировав на веску полимера  $\sim 0,5$  г в виде тонкой стружки в 25 мл хлороформа в течение 6 ч. У экстрагированного водой и высушенного в вакууме полимера определяли также  $\eta_{sp}$  в  $H_2SO_4$  при  $293 \pm 0,1$  К в вискозиметре ВПЖ-2.

Влажность равновесных полимеризатов определяли методом Фишера, для чего на веску полимера  $\sim 0,5$  г в виде таблеток толщиной 1,0–1,5 мм и диаметром 10–12 мм, отрезанных от образца за 0,5–2 мин, растворяли при 358 К в 20 мл обезвоженной реагентом Фишера смеси фенол – тетрахлорэтан (1 : 1 по массе) и после охлаждения вновь титровали амперометрически этим реагентом.

Точку эквивалентности в рабочем и холостом (20 мл безводного растворителя) выдерживали в ячейке для титрования при 358 К в течение времени, необходимого для растворения ПКА) опытах находили из зависимости остаточного тока от объема титранта. В контрольной серии опытов было показано, что при такой методике подготовки и проведения определения  $[H_2O]_p$  ошибка за счет влагообмена полимера с воздухом не превышает ошибки эксперимента.

Степень кристалличности рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(d - d_a) d_k}{(d_k - d_a) d},$$

используя значения плотности  $d$  полимера, найденные флотационно-пикнометрическим методом, и значения  $d_a$  и  $d_k$ , равные 1,093 и 1,232 соответственно [32].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wiloth F. Z. phys. Chem., 1955, B, 5, № 1, S. 66.
2. Reimschuessel H. K. J. Polymer Sci., 1959, v. 41, № 138, p. 457.
3. Gohlke U., Reinisch G. Faserforsch. und Textiltechn., 1973, B, 23, № 7, p. 282.
4. Мизеровский Л. Н., Колесников А. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 379.
5. Sebenda J. Progr. Polymer Sci., 1978, v. 6, № 3, p. 123.
6. Фурукава К., Ёшизаки О. Кобунси ромбунсю, 1978, т. 35, № 5, с. 291.
7. Yomoto H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, v. 28, № 2, p. 94.
8. Meyer K. Angew. Makromolek. Chem., 1973, v. 34, p. 165.
9. Mattiussi A., Gechele G. B. Chimica e L'Industria, 1971, v. 53, № 7, p. 662.

<sup>3</sup> В экспериментальной части принимала участие О. С. Платонова.

10. Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В. Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976, с. 100.
11. Бонецкая А. К., Скуратов С. М. Высокомолек. соед. А., 1969, т. 11, № 3, с. 532.
12. Каторжнов Н. Д. Химич. волокна, 1966, № 1, с. 3.
13. Мизеровский Л. Н., Базаров Ю. М., Харитонов В. М. Высокомолек. соед. А., 1974, т. 16, № 12, с. 2780.
14. Лыткина Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1975. 167 с.
15. Fukumoto O. J. Polymer. Sci., 1956, v. 22, № 101, p. 263.
16. Giori C., Haves B. T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 2, p. 335.
17. Wiloth F. Makromolek. Chem., 1971, B, 144, S. 329.
18. Tobolsky A. V., Eisenberg A. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 10, p. 2302.
19. Velden P. F., Want G. M., Heikens D., Kruissikh Ch. A., Hermans P. H., Staverman A. J. Recueil trav. chim. 1955, v. 74, № 1, p. 1376.
20. Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С., Харитонов В. М., Колесников А. А. Высокомолек. соед. А., 1971, т. 13, № 5, с. 1109.
21. Колесников А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1973. 152 с.
22. Carwel F. W. S., Hollingsworth B. L. Makromolek. Chem., 1966, B, 95, S. 135.
23. Smith S. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, № 121, p. 459.
24. Скуратов С. М., Стрепихеев А. А., Воеводский В. В., Канарская Е. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 6, с. 1155.
25. Ludewig H. Chem. Technik, 1952, v. 4, № 7, p. 523.
26. Слюсар С. Т., Быков А. Н., Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г. Изв. вузов. Химия и химич. технол., 1976, т. 19, № 12, с. 1925.
27. Павлов В. А., Фильберт Д. В., Краснов Е. П. Химич. волокна, 1975, № 6, с. 23.
28. Бернгардт Э. Переработка термоэластичных материалов. М.: Химия, 1965, с. 645.
29. Фурне Ф. Синтетические волокна. М.: Химия, 1970, с. 58.
30. Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 6, с. 1351.
31. Добычин С. Л., Столярова Ф. Н., Кузнецова Л. В. Заводск. лаб., 1971, т. 37, № 7, с. 779.
32. Мизеровский Л. Н., Лыткина Н. И., Пайкачев Ю. С., Быков А. Н. Изв. вузов. Химия и химич. технол., 1974, т. 17, № 9, с. 1439.

Ивановский научно-исследовательский  
институт пленочных материалов  
и искусственной кожи  
технического назначения  
Ивановский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
1.XII.1980

### EQUILIBRIUM IN POLYCAPROAMIDE — CAPROLACTAM — WATER SYSTEM BELOW THE MELTING POINT OF THE POLYMER

*Mizerovskii L. N., Kuznetsov A. K., Bazarov Yu. M.,  
Bykov A. N.*

#### Summary

The analogy from the thermodynamic viewpoint of reactions of condensation of end groups of macromolecules and polyaddition of caprolactam proceeding in amorphous phase of solid polymer at 443–483 K and corresponding reactions in polymer melt is shown. The temperature dependences of constants characterizing the condition of amide equilibrium ( $K_2$ ) and cycle-chain equilibrium ( $K_3$ ) are described by equations:  $\lg K_2 = -1658.3/T - 0.4575$ ;  $\lg K_3 = 896.9/T - 1.532$ .