

УДК 541(64+127):542.954

**О КИНЕТИКЕ ОБРАТИМОГО ДОПОЛИАМИДИРОВАНИЯ
ПОЛИКАПРОАМИДА НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА**

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

Показано, что в кинетическом отношении реакция обратимой и необратимой дополиконденсации поликапроамида ниже температуры его плавления подчиняется закономерностям реакций с участием кинетически неэквивалентных частиц, а лимитирующей стадией является формально мономолекулярный процесс дегидратации ионных пар $-\text{NH}_3^+$, $-\text{OOC}-$. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие принципиальную неэффективность кислотного катализа при твердофазном дополиамидировании полиамидов.

Кинетика дополиамидирования поликапроамида (ПКА) и найлона-66 ниже их температуры плавления в качественном виде рассмотрена в работах [1, 2]. Исследований же, направленных на математическое описание кинетики этой реакции с учетом ее особенностей, обусловленных спецификой процессов с ограниченной трансляционной подвижностью реакционноспособных групп, до сих пор не проводили.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей обратимого дополиамидирования твердого ПКА, полученного гидролитической полимеризацией капролактама в присутствии различных количеств H_2O .

При рассмотрении формальной кинетики обсуждаемой реакции следует, очевидно, учитывать два существенных обстоятельства: 1) по данным ИК-спектроскопии [3], твердые полиамиды содержат не свободные $-\text{NH}_2$ - и $-\text{COOH}$ -группы, а образованную ими солеобразную группировку; 2) даже относительно медленные реакции конденсации могут протекать в твердом субстрате в полихроматическом режиме [4].

С учетом первой из указанных особенностей скорость изменения концентрации концевых групп макромолекул в ходе дополиконденсации формополимеров, содержащих эквивалентные количества $-\text{NH}_2$ - и $-\text{COOH}$ -групп, можно представить уравнением

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c - k_2 [-\text{NHCO}-] ([\text{H}_2\text{O}]_0 + c_0 - c),$$

которое легко трансформируется в

$$-\frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2 [-\text{NHCO}-]) (c - c_p) \approx k_1 (c - c_p), \quad (1)$$

так как концентрация амидных связей в полимере является практически постоянной величиной, а $k_1 \gg k_2 [-\text{NHCO}-]$ ¹. Здесь k_1 и k_2 — константы скоростей дополиконденсации и гидролиза, c_p , c и c_0 — равновесная, текущая и начальная концентрации концевых групп соответственно.

¹ Формальная константа равновесия, рассчитанная по уравнению $K = [-\text{NHCO}-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]_p / c_p$ на основе данных [5], имеет величину порядка 100 моль/кг.

Рис. 1. Влияние влажности ПКА на кинетику его дополиконденсации и гидролиза при 463 К: 3–7 – дополиконденсация. Здесь и на рис. 2 цифры соответствуют номерам опытов в табл. 1.
1 – гидролиз

Рис. 2. Результаты обработки кинетических кривых, приведенных на рис. 1, по уравнению (2) (a) и по уравнениям (3) и (4) (б)

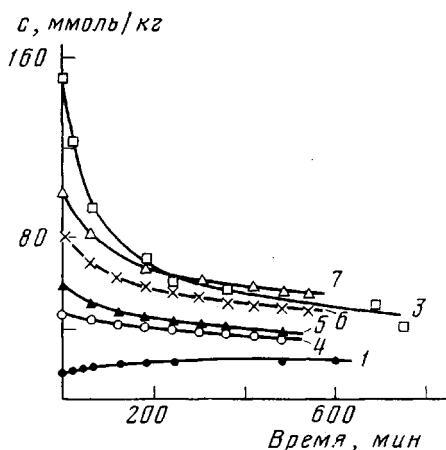


Рис. 1

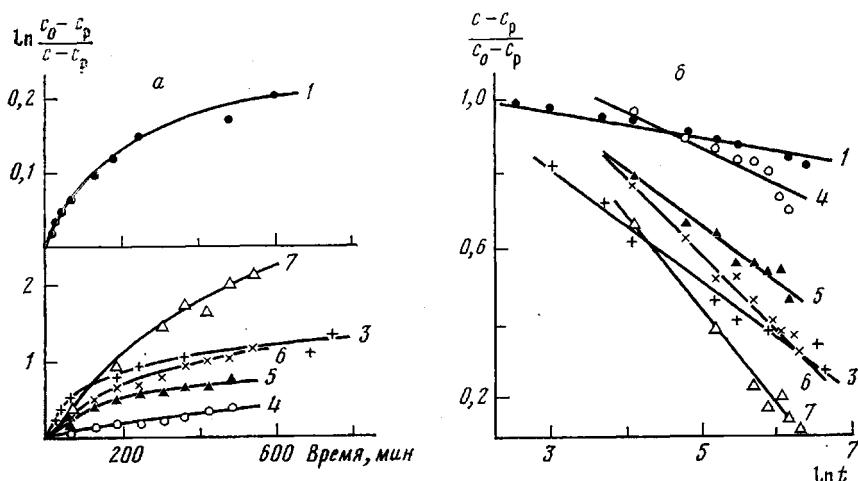


Рис. 2

Из уравнения (1) следует, что кинетические кривые должны спрямляться в координатах уравнения

$$\ln \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} = k_1 t, \quad (2)$$

если константа k_1 постоянна для любого микрообъема аморфной фазы твердого ПКА.

Если же, напротив, существует некоторое начальное распределение величины k_1 , отвечающее условию

$$k_1 = k_{\max} \cdot e^{-s},$$

где s – параметр неэквивалентности, то по аналогии с [6] можно записать

$$-\frac{d(c - c_p)}{dt} = \frac{1}{s} \int_0^t k_{\max} \cdot e^{-s} (c - c_p)(s) ds$$

и получить решение в виде уравнения

$$\frac{c - c_p}{c_0 - c_p} = a - b \ln t, \quad (3)$$

где $a = 1 - [\ln(1.76k_{\max})]/s$, $b = 1/s$.

При этом имеется в виду, что в силу всеобщности принципа детального равновесия [7] распределение k_2 по s не отличается от такового для k_1 , и в случае, когда преобладает реакция гидролиза, должно быть спра-

ведливо уравнение

$$\frac{c_p - c}{c_p - c_0} = 1 - \frac{1}{s} \ln(1,76 k'_2 \max) - \frac{1}{s} \ln t, \quad (4)$$

где

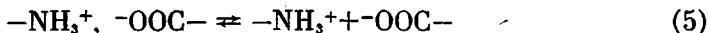
$$k'_2 = k_2 \frac{[-\text{NHCO}-]([H_2O]_0 + c_0)}{c_p}$$

Некоторые из полученных экспериментальных данных по кинетике обратимого дополиамидиования ПКА показаны на рис. 1, а результаты их обработки по уравнениям (2)–(4) – на рис. 2.

Как видно, реакция не подчиняется обычному уравнению первого порядка; допущение же о кинетической неэквивалентности реакционных центров вполне оправдывается вне зависимости от того, куда направлен процесс: в сторону дополнительной поликонденсации или в сторону гидролиза. Об этом же свидетельствует хорошая точность приведенных в табл. 1 значений кинетических параметров дополиконденсации, а также большие абсолютные значения параметра s и вычисленной на его основе [6] разности максимальной и минимальной энергии активации реакции ΔE .

При анализе значений k_{\max} , суммированных в табл. 1, прежде всего обращает на себя внимание факт независимости этого параметра от температуры при $T \geq 453$ К.

Естественно предположить, что он является следствием сложности k_{\max} , в частности содержания в ее структуре постоянной, учитывающей различие между концентрацией реакционных центров и общим количеством экспериментально определяемых концевых групп. Причиной подобного различия может быть, например, обратимый распад (диссоциация) солеобразной группировки (ионной пары), образованной концевыми группами, в соответствии с формальным уравнением



Поскольку трансляционная подвижность концевых групп макромолекул в аморфной фазе твердого ПКА очень ограничена, столкновения возможны практически только между частицами, ранее уже образовавшими данную ионную пару, и поэтому средняя степень диссоциации β , определяемая в данном случае как отношение

$$\beta = \tau_{\text{св}} / (\tau_{\text{св}} + \tau_{\text{ип}})$$

($\tau_{\text{св}}$ и $\tau_{\text{ип}}$ – средние времена жизни свободных ионов и ионных пар соот-

Таблица 1

Кинетические параметры доконденсации ПКА ниже температуры его плавления *

Опыт, №	T, K	$[H_2O]_0, моль/кг$	$k'_{\max} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$k'_{\max}, \text{кг}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	s	$\Delta E, \text{кДж}/\text{моль}$
1	433	0,658	$1,60 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,01$	$5,95 \pm 0,04$	21,4
2	453	0,658	$4,33 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,01$	$5,15 \pm 0,03$	19,4
3 *	463	0,030	$10,04 \pm 0,23$	$1,17 \pm 0,04$	$6,67 \pm 0,09$	25,7
4	463	0,041	$1,53 \pm 0,12$	$0,59 \pm 0,05$	$10,64 \pm 0,23$	40,9
5	463	0,095	$3,38 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,03$	$6,41 \pm 0,04$	24,7
6	463	0,269	$2,95 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,02$	$4,93 \pm 0,05$	19,0
7	463	0,639	$3,58 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,01$	$3,95 \pm 0,02$	15,2
8	463	1,294	$2,06 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,01$	$3,13 \pm 0,03$	12,0
9	463	1,907	$2,00 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,01$	$3,16 \pm 0,02$	12,2
10	463	2,196	$1,86 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,01$	$3,56 \pm 0,03$	13,7
11	473	0,658	$3,58 \pm 0,10$	$0,49 \pm 0,02$	$3,95 \pm 0,05$	15,5
12	483	0,658	$3,74 \pm 0,08$	$0,52 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,03$	15,6

* Конденсацию проводили в режиме необратимой реакции при остаточном давлении ~ 67 Па с использованием предварительно высущенного при 373 К и остаточном давлении ~ 67 Па образца в опыте 10.

Примечание. $[H_2O]_0$ – влажность расплава фортополимера в момент его затвердевания. Для k'_{\max} и s указаны среднеквадратичные отклонения среднего арифметического.

ветственно), должна быть константой, зависящей только от особенности структурной организации реакционного полимера и температуры.

Нетрудно показать, что использование этого допущения ведет к соотношению

$$k_{\max} = k_{\max}^0 (1 - \beta),$$

в соответствии с которым постоянство k_{\max} в области 453–483 К есть результат одновременного пропорционального увеличения и k_{\max}^0 и β .

В связи с постулатом о существовании равновесия (5) закономерно возникает вопрос, не является ли процесс образования ионной пары наиболее медленной, лимитирующей стадией? Полученные нами данные позволяют считать, что это не так.

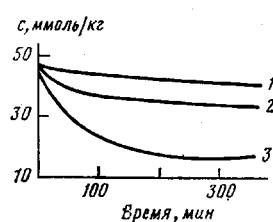


Рис. 3

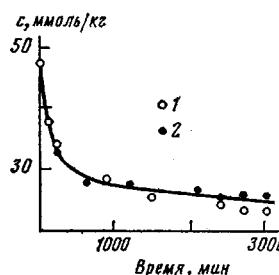


Рис. 4

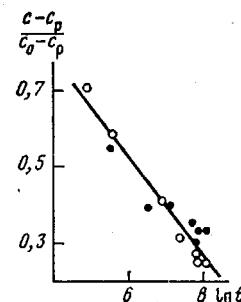


Рис. 5

Рис. 3. Влияние k_{\max} и s на скорость дополиконденсации ПКА при 463 К: 1 – $k_{\max}=0,016$, $s=10,6$; 2 – $k_{\max}=0,16$, $s=10,6$; 3 – $k_{\max}=0,016$, $s=1,0$ (монохроматический режим)

Рис. 4. Кинетическая кривая дополиконденсации при 463 К ПКА, полученного в присутствии $7,8 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H_3PO_4 и 1,54 вес.% ПЭГ, и ее полулогарифмическая анаморфоза: 1 – результаты вискозиметрических измерений, 2 – результаты титрования

Рис. 5. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой, приведенной на рис. 4

Действительно, если бы общую скорость реакции лимитировала частота соударений ионов, то значение максимальной константы скорости бимолекулярной реакции k_{\max} , рассчитанное из соотношения [6]

$$a = 1 - [\ln(c_0 k'_{\max})]/s,$$

должно было бы непрерывно возрастать по мере увеличения содержания H_2O , являющейся, как известно [8], пластификатором полiamидов. На практике же (табл. 1) этого не наблюдается. Более того, максимальное значение k_{\max} так же как и k_{\max} , характерно для образца, практически не содержащего H_2O .

Этот факт и экстремальная зависимость k_{\max} от влажности полимера в области $[H_2O] = 0,04–2,20$ моль/кг получают логичное объяснение, если допустить, что при $[H_2O] \gg c$ все ионные пары сольватированы молекулами воды и $\tau_{\text{сп}}$ мало зависит от $[H_2O]$, тогда как $\tau_{\text{сп}}$ по мере пластификации аморфной фазы сначала уменьшается, а затем вновь возрастает вследствие одновременного увеличения подвижности ионов и максимального расстояния, на которое они могут расходиться. Глубокое же обезвоживание полимера ($c \geq [H_2O]$) приводит к десольватации ионных пар и к резкому увеличению $\tau_{\text{сп}}$ при относительно меньшем росте $\tau_{\text{сп}}$.

Таким образом, есть определенные основания считать, что лимитирующей стадией в реакции конденсации концевых групп макромолекул ПКА ниже температуры плавления полимера действительно является формально мономолекулярный процесс дегидратации ионных пар $-NH_3^+$, $-OOC-$, тогда как равновесие (5) ответственно лишь за величину концентрации последних в каждый момент реакции в том или ином микрообъеме аморфной фазы полимера. При этом параметр неэквивалентности можно, по-видимому, рассматривать как характеристику степени заторможенности

внутреннего вращения компонентов в ионной паре, зависящей от температуры реакции и уровня пластификации аморфной фазы полимера (табл. 1).

Подобная точка зрения приводит к следующим принципиально важным выводам.

1. Интенсификация дополиконденсации ПКА и других полиамидов ниже температуры их плавления за счет использования кислотного катализа, весьма эффективного при проведении реакции в расплаве [9, 10], невозможна.

Таблица 2

Кинетические параметры дополиконденсации ПКА, содержащего H_3PO_4 и ПЭГ, при 463 К

$[\text{H}_2\text{O}]_0$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$	$[\text{ПЭГ}]_0$, вес. %	$k_{\max} \cdot 10^3$, мин^{-1}	s	ΔE , кДж/моль
моль/кг					
0,044	0,0078	1,54	$5,7 \pm 0,1$	$7,69 \pm 0,06$	29,6
0,047	0,0167	3,28	$2,8 \pm 0,1$	$5,00 \pm 0,08$	19,2

2. Основное направление исследований по ускорению рассматриваемой реакции должно быть связано с поиском путей увеличения $\tau_{\text{пп}}$ (уменьшение β) и уменьшения параметра неэквивалентности, причем (судя по результатам расчетов, показанным на рис. 3) уменьшение величины s на порядок (что фактически соответствует описанию процесса в монохроматическом режиме) приводит к более существенному росту скорости дополиконденсации по сравнению с эквивалентным увеличением k_{\max} .

Детальное обсуждение этой проблемы выходит за рамки настоящей работы и должно составить предмет дальнейших специальных исследований. В заключение мы коснемся лишь экспериментального подтверждения справедливости первого вывода, имеющего, по нашему мнению, решающее значение для доказательства обоснованности выдвинутых выше представлений относительно механизма реакции.

В специальной серии опытов дополнительной поликонденсации подвергали образцы ПКА, полученные в присутствии инициирующей системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ — полиэтиленгликоль, исследованной в работе [11].

Как видно из рис. 4 и 5, на которых показана одна из полученных кинетических кривых изменения концентрации свободных (не связанных в фосфорнокислую соль) аминогрупп и ее полулогарифмическая анаморфоза в координатах уравнения (6), принцип полной кинетической неэквивалентности реакционных центров оправдывается и в этом случае, а соотставление значений кинетических параметров реакции, представленных в табл. 1 и 2, подтверждает отсутствие влияния H_3PO_4 на скорость дополиамидирирования ПКА ниже температуры его плавления. Вместе с тем (как и следовало ожидать) увеличение концентрации пластифицирующего агента (полиэтиленгликоля) приводит к уменьшению величины параметра неэквивалентности.

Специфика механизма дополиконденсации ПКА ниже температуры его плавления заключается в участии в реакции только групп, находящихся в непосредственной близости друг от друга. Это приводит к тому, что равновесное значение числа цепей, образующихся в результате обратимой поликонденсации, будет определяться уравнением²

$$c_p^0 = \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{K}}(1-\alpha) \quad (6)$$

² Поскольку состояние равновесия не зависит от пути его достижения, применительно к реакции $-\text{NH}_3^+ + -\text{OOC}- \xrightleftharpoons{K} -\text{NHCO}- + \text{H}_2\text{O}$, условие равновесия может быть записано уравнением $K = [-\text{NHCO}-]_p [\text{H}_2\text{O}]_p / [-\text{NH}_3^+]_p [-\text{COO}^-]_p$ независимо от того, какой реакцией является стадия, лимитирующая кинетику процесса: истинно бимолекулярной или псевдомономолекулярной.

(α – степень кристалличности полимера, а K – константа амидного равновесия) независимо от того, какие количества амино- и карбоксильных групп содержал фортополимер (эквивалентные или неэквивалентные), ибо цепи последнего типа можно формально рассматривать как не участвующие в твердофазном процессе.

Поскольку число таких цепей равно $[Per]_0$, т. е. начальной концентрации регулятора молекулярной массы при получении фортополимера, общая концентрация цепей при достижении равновесия равна сумме

$$c_p = \sqrt{\frac{[H_2O]_p(1-\alpha)}{K} + [Per]_0}, \quad (7)$$

в соответствии с которой

$$\bar{P} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(1-\alpha)[H_2O]_p}{K} + [Per]_0}} \quad (8)$$

(В уравнениях (6)–(8) концентрации выражены в молях на основомоль.)

Сопоставление уравнения (8) с выражением, полученным в работе [12], показывает, что регулятор любого типа должен оказывать на равновесную степень поликонденсации \bar{P} полиамидов, получаемых дополиконденсацией ниже температуры их плавления, такое же влияние, как бифункциональной одноосновный (по классификации [13]) регулятор при проведении реакции в расплаве.

Синтез фортополимеров³, их последующую дополиконденсацию и анализ полимеризатов и исходных продуктов проводили по методикам, описанным ранее [5].

За ходом реакции следили по изменению концентрации концевых аминогрупп в неэкстрагированных образцах ПКА и по относительной вязкости раствора предварительно обработанного кипящей водой и высущенного полимера (1 г/100 мл растворителя) в 95,6%-ной H_2SO_4 при $293 \pm 0,1$ К. При обработке вискозиметрических данных использовали соотношение [14]

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

Для введения поправки на нестационарный участок реакции, связанный с подъемом температуры образца до заданной, за начальные параметры фортополимеров принимали значения, определенные через 20 мин после помещения ампул с образцами в терmostat.

Во всех случаях, когда начальная влажность при синтезе фортополимеров не превышала 1,0 моль/кг, равновесные концентрации концевых групп рассчитывали, основываясь на уравнении

$$K = \frac{[-NHCO-] \cdot ([H_2O]_0 + c_0 - c_p)}{c_p^2},$$

где K – константа амидного равновесия, а $[H_2O]_0$ и c_0 – концентрации воды и концевых групп⁴ в фортополимере перед дополиконденсацией.

При большей влажности фортополимеров равновесные значения c_p определяли экспериментально путем анализа образцов, подвергнутых доконденсации в течение 50–55 ч.

Методика подготовки образца при исследовании кинетики гидролиза заключалась в следующем. Тонкую стружку «равновесного» ПКА, полученного методом твердофазного дополиамидирования, со средней степенью полимеризации 440 увлажняли в эксикаторе над H_2SO_4 ($d=1480$ кг/м³) до концентрации H_2O , равной 0,9 моль/кг, переносили в пробирки, которые запаивали при остаточном давлении ~ 67 Па и помещали в терmostat на различное время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mattiussi A., Gechele G. B. Chimica e industria, 1971, v. 53, № 7, p. 662.
2. Гриски Р., Ли Б. Химия и технол. полимеров, 1966, № 11, с. 111.
3. Эллиот А. В кн. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: Мир, 1972, с. 127.
4. Лайус Л. А., Даповецкий М. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2265.

³ В экспериментальной части работы принимала участие Тараканова Н. В.

⁴ В случае полимеров, содержащих H_3PO_4 , в расчет принимали свободные аминогруппы.

5. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1174.
6. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 6, с. 1119.
7. Киперман С. Л. В кн.: Введение в теорию гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964, с. 26.
8. Перепечко И. И., Яковенко С. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1166.
9. Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С., Тихонов В. Ю. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1758.
10. Шоличев Н. В., Сажина Н. В., Лютая Е. И., Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С., Силантьева В. Г., Куликова Т. С. Хим. волокна, 1974, № 2, с. 13.
11. Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1351.
12. Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 761.
13. Мизеровский Л. Н. Хим. волокна, 1976, № 4, с. 29.
14. Слюсар С. Г. Быков А. Н., Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1976, т. 19, № 12, с. 1925.

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

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
28.XII.1981

ON KINETICS OF REVERSIBLE REPOLYAMIDATION
OF POLYCAPRAMIDE BELOW THE MELTING POINT
OF THE POLYMER

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

Summary

The reaction of reversible and irreversible repolycondensation of polycapramide below the melting point is shown to obey the kinetic regularities of reactions with kinetically non-equivalent particles. The limiting stage of this process is the formally monomolecular reaction of dehydratation of ionic pairs $-\text{NH}_3^+$, $-\text{OOC}-$. The experimental data confirming the principal inefficiency of acidic catalysis during solid-phase repolyamidation of polyamides are given.