

УДК 541.64 : 536.7 : 546.212

© 1991 г. Л. Н. Мизеровский, Д. Л. Сигналов, В. Г. Силантьева,
Е. С. Арцис

**РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ
ПОЛИКАПРОАМИД — КАПРОЛАКТАМ — ВОДА
НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКОЙ СОЛИ АГ**

Рассмотрено влияние модификации аморфной фазы поликапропамида фрагментами гексаметиленадипамида на амидное равновесие и равновесие цикл – цепь в поликапропамиде ниже температуры его плавления. Показано, что в исследованном интервале температур (423–463 К) константа амидного равновесия модифицированного поликапропамида систематически ниже, чем немодифицированного. Предложен вариант расчета константы равновесия цикл – цепь K_3 , который не связан непосредственно с механизмом реакции полиприсоединения капролактама. Рассчитанные этим способом величины K_3 являются линейной функцией начальной влажности расплава мономера, а вычисленные на основе температурной зависимости значений K_3 , полученных экстраполяцией на нулевую влажность, термодинамические характеристики реакции (особенно ΔS) отличаются от найденных ранее.

В работе [1] показано, что с термодинамической точки зрения реакции концевых групп макромолекул и полиприсоединение капролактама, протекающие в аморфной фазе твердого полимера, аналогичны соответствующим реакциям в его расплаве. В кинетическом же отношении между ними наблюдаются [2, 3] существенные различия, обусловленные прежде всего изменением характера теплового движения функциональных групп полимера.

Поскольку подвижность фрагментов макромолекул в аморфной фазе поликапропамида (ПКА) зависит от интенсивности межмолекулярного взаимодействия, представляло интерес исследовать закономерности твердофазного дополиамирирования ПКА, модифицированного небольшой добавкой соли АГ, способствующей нарушению регулярности строения макромолекул, следовательно, и интенсивности межмолекулярного взаимодействия именно в этой фазе.

Изложение результатов исследований, касающихся влияния модифицирующей добавки на равновесие в системе ПКА — капролактам (КЛ) — вода ниже температуры плавления полимера, составляет цель настоящего сообщения.

Эксперименты проводили при 423–463 К на форполимере, полученном гидролитической полимеризацией капролактама при 523 К в присутствии 7% соли АГ и 1,5% воды от веса мономера. Основные показатели этого форполимера были следующими: влажность $2,07 \pm 0,1$, содержание капролактама $7,6 \pm 0,2$, олигомеров — $2,2 \pm 0,1$ вес. %, концевых амино- и карбоксильных групп $(12,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ и $(12,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ моль/кг соответственно, степень кристалличности $\alpha = 46\%$, плотность 1146 ± 17 кг/м³, т. пл. 468–473 К.

Форполимер получали в ампулах, дозируя соль АГ точно по весу в каждую пробирку, содержащую известное количество КЛ и воды. Полученные блоки со-полимера переносили в новые пробирки, вакуумировали их до остаточного давления ~67 Па и запаивали. При этом соотношение объемов твердой и паровой фаз составляло ~9 : 1 (за счет использования стеклянных вкладышей), что позволяет пренебречь количествами КЛ и воды, перешедшими в газовую фазу. После дополнительного вакуумирования в течение заданного времени ампулы с сополимером быстро охлаждали, а полимер измельчали в тонкую стружку и анализировали.

Содержание капролактама определяли по разности весов образца стружки с

точно известной (определенена по Фишеру) влажностью до и после выдерживания ее в вакууме (остаточное давление ~ 67 Па) при 423 K в течение $1,5$ ч, а содержание олигомеров — по разности масс образца полимера после сублимации КЛ и после обработки его кипящей водой в течение 2 ч и сушки до постоянного веса при 373 K . Ошибка в определении содержания КЛ $\pm 0,1$ абс.%, а в содержании олигомеров $\pm 0,2$ абс.%.

Влажность равновесных полимеризатов и количество в них концевых амино- и карбоксильных групп определяли, как описано ранее [1].

Плотность сухих образцов ПКА, свободных от капролактама и олигополимеров, рассчитывали из результатов гидростатического взвешивания в этаноле. Рентгенограммы этих же образцов снимали на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$).

Правомерно полагать, что кристаллическую фазу сополимера образуют только звенья капролактама, а фрагменты гексаметиленадипамида сосредоточены в аморфной фазе. Поэтому, если допустить, что в силу относительно малой концентрации соли АГ в исходной реакционной смеси имеет место ее практическая полная дегидратация, т. е. фрагменты $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ находятся преимущественно не на концах цепи, то с учетом доли аморфной фазы, равной 54%, соотношение в последней между группами $-\text{NHCO}-$, принадлежащими капролактаму и гексаметиленадипамиду, будет равно $\sim 8:1$.

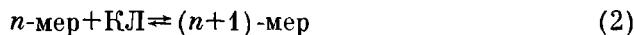
Равновесные значения концентраций концевых групп, капролактама и суммы водорастворимых олигомеров (ОЛ) получали либо непосредственно из эксперимента ($443\text{--}463\text{ K}$), либо путем экстраполяции на $\tau \rightarrow \infty$ функций $[-\text{NH}_2] = f(1/\tau)$, $[\text{КЛ}] = f(1/\tau)$ и $[\text{ОЛ}] = f(1/\tau)$, построенных по последним 4–5 точкам кинетических кривых в области их запределивания ($423\text{--}433\text{ K}$).

Расчет усредненной (не учитывающей различия в гидролитической устойчивости амидных групп, принадлежащих разным мономерам) константы амидного равновесия проводили по уравнению

$$K_2 = \frac{(8,333\gamma(1-\alpha) + 0,504)[\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{NH}_2]_p[-\text{COOH}]_p}, \quad (1)$$

где $[\text{H}_2\text{O}]_p$, $[-\text{NH}_2]_p$, $[-\text{COOH}]_p$ — равновесные концентрации воды, амино- и карбоксильных групп в молях на 1 кг сухого неэкстрагированного полимера; α — степень кристалличности сухого полимера, свободного от капролактама и олигомеров; γ — степень превращения капролактама в линейные макромолекулы; 8,333 и 0,504 — количество молей капролактама и амидных групп полностью дегидратированной соли АГ соответственно на 1 кг сухого неэкстрагированного полимера.

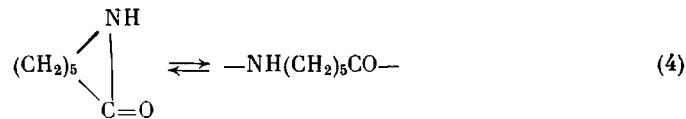
В отличие от традиционного подхода к описанию равновесия цикл — цепь, согласно которому рассматривается [4, 5] реакция полиприсоединения



с константой равновесия, определяемой соотношением

$$K_3 = \frac{[(n+1)\text{-мер}]_p}{[n\text{-мер}]_p[\text{КЛ}]_p} = \frac{1 - 1/\bar{P}}{[\text{КЛ}]_p} \approx \frac{1}{[\text{КЛ}]_p}, \quad (3)$$

мы рассматривали реакцию превращения молекулы мономера в звено цепи в общем виде



В этом случае константа равновесия цикл — цепь, как и константа амидного равновесия, оказывается безразмерной и термодинамически более ясной величиной

$$K_3 = \frac{[\text{КЛ}]_o - [\text{КЛ}]_p - [\text{ОЛ}]_p}{[\text{КЛ}]_p} \quad (5)$$

В применении к твердофазному процессу в модифицированном ПКА соотношение (5) принимает вид

$$K_3 = \frac{(0,943 - [\text{КЛ}]_p - [\text{ОЛ}]_p)(1-\alpha)}{[\text{КЛ}]_p} \quad (6)$$

Здесь 0,943 — количество кг капролактама в 1 кг его исходной смеси с полностью дегидратированной солью АГ; $[\text{КЛ}]_p$ и $[\text{ОЛ}]_p$ — равновесные кон-

Результаты анализов модифицированного ПКА, достигшего амидного равновесия и равновесия цикл – цепь в твердой фазе

T, K	[H ₂ O] _p , моль/кг	[–NH ₂] _p × 10 ² , моль/кг	[КЛ] _p , вес. %	[ОЛ] _p , вес. %	d, кг/м ³	a, %	K ₂	K ₄
423	1,11±0,06	5,0±0,11	0,4±0,10	1,3±0,15	1128±4	44,0	2260±220	130±43
433	1,11±0,06	5,4±0,13	0,7±0,14	1,0±0,05	1128±7	43,0	1965±200	75±19
443	1,13±0,04	5,7±0,15	1,0±0,1	1,1±0,1	1144±2	46,0	1705±155	50±5
453	1,16±0,04	6,3±0,15	1,5±0,1	0,9±0,07	1148±2	48,0	1380±122	32±5
463	1,17±0,04	6,6±0,15	2,0±0,2	1,0±0,07	1152±4	50,0	1220±106	22,8±2,5

центрации мономера и олигомеров в кг на 1 кг сухого неэкстрагированного полимера.

Характеристики равновесных образцов и значения рассчитанных констант равновесия суммированы в таблице.

Видно, что с ростом температуры дополиамида закономерно возрастают плотность, степень кристалличности сополимера и содержание в нем свободного капролактама и концевых групп. Концентрация же олигомеров выше 423 К остается практически неизменной и почти вдвое превышает их содержание в немодифицированном ПКА [1].

Сопоставление температурной зависимости K_2 модифицированного ПКА с рассчитанной по уравнению

$$\lg K_2 = 1658,3/T - 0,4575, \quad (7)$$

справедливому для чистого ПКА [1], показывает (рис. 1), что во всей исследованной области температур модифицированный ПКА гидролитически несколько менее устойчив.

Поскольку из температурной зависимости K_2 для полигексаметиленадипамида, полученной при обработке данных [6],

$$\lg K_2 = \frac{5030}{T} - 6,952 \quad (8)$$

следует, что при $T < 519$ К полигексаметиленадипамид более гидролитически устойчив, чем поликапроамид, установленный факт можно, очевидно, рассматривать как результат наблюдавшегося и ранее [1, 4, 5, 7] влияния влажности полимера на величину константы амидного равновесия.

Математическая обработка температурной зависимости средних значений K_2 модифицированного ПКА приводит к уравнению (коэффициент корреляции $r=0,995$)

$$\lg K_2 = 0,170 + 1350/T, \quad (9)$$

согласно которому эффективные значения ΔH и ΔS реакции равны соответственно $-25,9 \pm 5,1$ кДж/моль и $+3,3 \pm 0,3$ Дж/моль·град.

Сравнение этих величин со значениями аналогичных параметров твердофазной дополиконденсации ПКА при влажности полимера $\sim 1,3$ вес. % ($\Delta H = -31,7$ кДж/моль и $\Delta S = -8,7$ Дж/моль·град) показывает, что с ростом влажности реакция дополиконденсации становится формально менее экзотермичной, но сопровождается не уменьшением, а небольшим ростом энтропии системы.

Используя значения равновесных концентраций капролактама и циклических олигомеров, приведенные в работах [1, 8–12], по уравнению (5) были рассчитаны величины константы равновесия цикл – цепь для широкого интервала температур и влажностей расплава.

Как видно из рис. 2, на котором показана зависимость K_3 от начальной влажности реакционной смеси, полученная на основе данных работы [10], вплоть до содержания воды ~ 1 моль Н₂O на моль КЛ (~ 15 вес. %) кон-

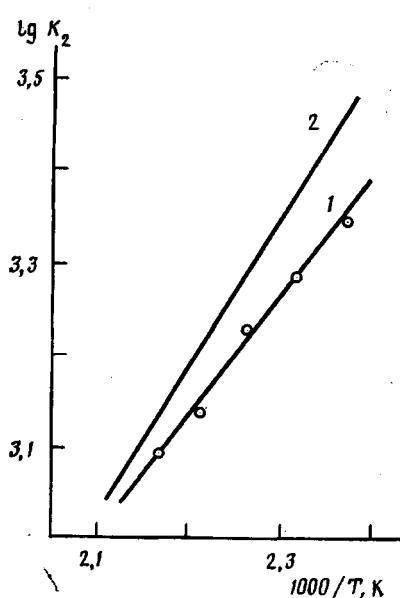


Рис. 1. Зависимость константы амидного равновесия от температуры:
1 – данные настоящей работы; 2 – расчет по уравнению (7)

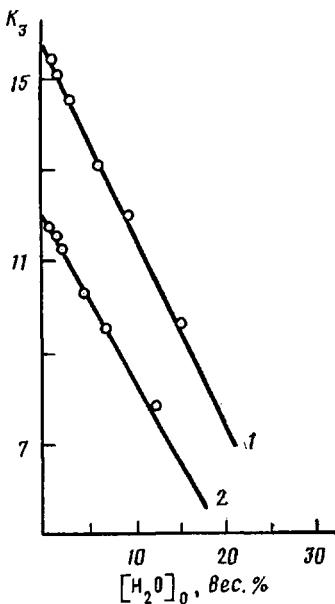


Рис. 2. Влияние начальной влажности КЛ на величину константы равновесия цикл – цепь [10] при 494,5 (1) и 526,5 К (2)

станта равновесия цикл – цепь уменьшается практически линейно¹, причем величина коэффициента β в уравнении

$$K_3 = K_3^0 - \beta [H_2O]_0, \quad (10)$$

описывающем эту зависимость, довольно чувствительна к температуре реакции и изменяется от $0,41(\%)^{-1}$ при 494,5 К до $0,34(\%)^{-1}$ при 526,5 К.

Аналогичные зависимости следуют и из работ [7, 9, 12], хотя величины параметра β , полученные по результатам различных серий экспериментов, довольно существенно отличаются.

Так, рассчитанное по данным работы [9] значение β изменяется от 0,66 до $0,46(\%)^{-1}$ при увеличении температуры реакции на 30 К (от 493 до 523 К), а рассчитанное по данным [12] – от 1,6 до $0,93(\%)^{-1}$ при увеличении температуры всего лишь на 10 К (от 503 до 513 К).

Сказанное по существу означает, что ΔH реакции [4] зависит от влажности реакционной массы, и, следовательно, при расчете этого параметра на основе данных, полученных разными авторами, необходимо проявлять определенную осторожность.

Температурная зависимость K_3^0 ², представленная на рис. 3, достаточно хорошо ($r=0,978$) аппроксимируется одной общей прямой, отвечающей уравнению

$$\lg K_3^0 = 977/T - 0,761, \quad (11)$$

которое заметно отличается от полученного ранее [1] выражения

$$\lg K_3^0 = 896,9/T - 1,532, \quad (12)$$

¹ Константа равновесия цикл – цепь, рассчитанная по уравнению (3), остается почти постоянной до влажности расплава $\sim 0,16$ моль H_2O на моль капролактама, далее быстро уменьшается [7, 13].

² При построении зависимости использованы данные работ [8, 11], в которых, судя по всему, влажность расплава была очень невелика, результаты экстраполяции данных [7–10, 12] на $[H_2O]_0=0$ и данные по равновесию цикл – цепь в аморфной фазе твердого ПКА [1], когда влажность полимера практически не влияет на величину K_3 .

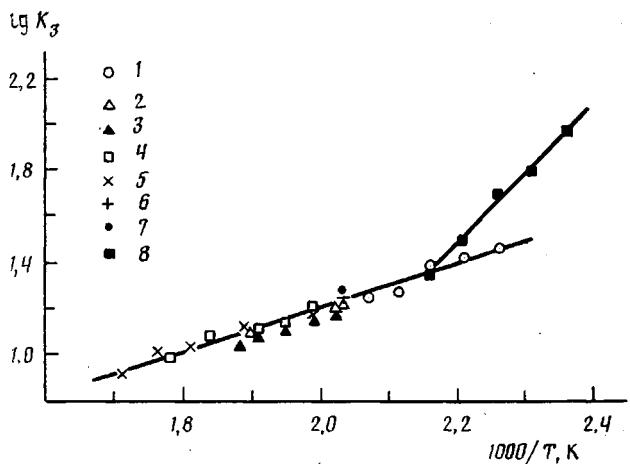


Рис. 3. Температурная зависимость K_3° по данным работ: [1] (1), [10] (2), [9] (3), [12] (4), [8] (5), [11] (6) и [7] (7), 8 — данные настоящей работы

но вновь подтверждает сделанный в этой работе вывод относительно идентичности с термодинамической точки зрения реакции полимеризации КЛ как в расплаве, так и в аморфной фазе твердого ПКА.

С учетом коэффициентов уравнения (11) эффективные значения ΔH (кДж/моль) и ΔS (Дж/моль·град) реакции превращения КЛ в мономерное звено цепи оказываются равными $-18,7 \pm 1,7$ и $-14,6 \pm 0,2$ соответственно.

Совсем иной температурной зависимостью (рис. 3) описываются средние величины K_3 , полученные нами для ПКА, модифицированного небольшой добавкой соли АГ.

В этом случае справедливым ($r=0,998$) оказывается уравнение

$$\lg K_3^{\circ} = 3690/T - 6,63, \quad (13)$$

в соответствии с которым эффективные значения термодинамических параметров реакции [4] равны: $\Delta H = -70,6 \pm 13,2$ кДж/моль; $\Delta S = -126,9 \pm 0,4$ Дж/моль·град.

Это означает, что при дополимеризации КЛ в аморфной фазе твердого ПКА существенное влияние на глубину протекания реакции оказывает наличие звеньев, отличных по структуре от остатка капролактама.

Судя по тому, что реакция становится более экзотермичной (ΔH почти в пять раз превышает напряженность КЛ) и в то же время сопровождается очень существенным уменьшением энтропии системы, можно, по-видимому, предположить, что внедрение молекулы КЛ в амидную связь, образованную с участием разных мономеров, с одной стороны, дает выигрыш в энталпии системы не только в результате перехода циклической молекулы в звено линейной цепи, но и вследствие образования амидных связей, которые более прочны, чем амидная связь КЛ³, а с другой — приводит к увеличению жесткости фрагментов $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$, находящихся в соседстве с остатками адишивиновой кислоты.

Дальнейшие исследования по твердофазной дополимеризации КЛ в аморфной фазе ПКА, модифицированного другими полиамидообразующими мономерами, должны показать, в какой мере можно воспользоваться этим приемом для существенного повышения степени превращения капролактама в линейные макромекулы.

В заключение отметим, что для ПКА, модифицированного добавкой соли АГ, соотношение между плотностью и степенью кристалличности,

³ Отмеченная выше большая гидролитическая устойчивость полигексаметиленадипамила по сравнению с ПКА вполне согласуется с таким предположением.

оцененной рентгенографически, существенно отличается от зависимости, характерной для чистого ПКА [1].

Обработка данных, показанных в таблице, приводит ($r=0,957$) к соотношению

$$\alpha = \frac{\rho - 965}{3,78} \quad (14)$$

и формально дает значения плотностей полностью аморфного и полностью кристаллического полимера, равные соответственно 965 и 1343 кг/м³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1174.
2. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1056.
3. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 311.
4. Hermans P. H. // J. Appl. Chem. 1955. V. 5. P. 493.
5. Wiloth F. // Makromolek. Chem. 1955. B. 15. № 2/3. S. 98.
6. Ogata H. // Makromolek. Chem. 1960. B. 42. № 1. S. 52.
7. Wiloth F. // Z. Phys. Chem. 1955. B. 5. № 5. P. 66.
8. Yomoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1955. V. 28. № 1. P. 94.
9. Reimschuessel H. K. // J. Polymer. Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 457.
10. Tobolsky A. V., Eisenberg A. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 10. P. 2302.
11. Carver F. W. S., Hollingsworth B. L. // Makromolek. Chem. 1966. B. 95. S. 135.
12. Базаров Ю. М. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: Ленинград. ин-т текстильп. и легкой пр-сти, 1982. 139 с.
13. Smith S. // J. Polymer. Sci. 1958. V. 30. № 5. P. 459.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
05.04.90

Институт химии неводных растворов
АН СССР

L. N. Mizerovskii, D. L. Siganov, V. G. Silant'eva,
Ye. S. Artsis

EQUILIBRIUM IN THE POLYCAPROAMIDE — CAPROLACTAM — WATER SYSTEM BELOW THE MELTING POINT OF THE POLYMER MODIFIED WITH THE SALT ADDITIVE

Summary

Influence of the modification of the amorphous phase of polycaproamide with hexamethylene adipamide fragments on the amide equilibrium and cycle-chain equilibrium in the polymer below its melting point has been studied. In the temperature range under study (423–463 K) the constant of the amide equilibrium for modified polycaproamide is essentially lower, than for nonmodified one. The method of calculation of the cycle-chain equilibrium constant K_3 is proposed independent on the mechanism of polyaddition of caprolactam. The K_3 values calculated following this way are linear functions on the initial humidity of the monomer melt. Thermodynamic characteristics (ΔS in particular) of the reaction calculated from the temperature dependence of K_3 values obtained by extrapolation to the zero humidity differ from ones obtained earlier.