

ризует плотность вещества древесины. Проведенный расчет показывает, что при получении ПДМ сдвиговые давления в экструдере доводят плотность древесного наполнителя до 0,79 г/см<sup>3</sup>.

Изучение упругих свойств расплава ПП, содержащего различные количества древесной муки, в работе [7] показало монотонное снижение эластичности композиций с ростом содержания наполнителя. Такое отличие от полученных нами результатов может быть связано с тем, что в композициях, исследованных авторами работы [7], плотность древесных частиц составляла 1,326 г/см<sup>3</sup>, т. е. приближалась к предельной плотности древесины. Это указывает на то, что капиллярная структура частиц почти полностью разрушена, вследствие чего резко снижены ее упругие характеристики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамуня Е. П., Мишак В. Д., Лебедев Е. В., Анненков В. Ф. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 39.
2. Kotka B. V., Raj R. G., Daneault C. // Polymer Plast. Technol. Engng. 1989. V. 28. № 3. P. 247.
3. Bigg D. M. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 4. P. 206.
4. Minagawa N., White J. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 2. P. 501.
5. Хархардин А. Н. // Пласт. массы. 1984. № 8. С. 40.
6. Бигдорович А. И. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 44.
7. Maiiti S. N., Hassan M. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. № 7. P. 2019.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотников Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулагов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П. // Проблемы тепло- и массообмена. Минск, 1970. С. 222.
10. Малкин А. Я. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1975. С. 60.
11. Мамуня Е. П., Лебедев Е. В., Мишак В. Д., Прундар-Тудор О. К. // Лесн. журн. 1990. № 5. С. 92.
12. Прокопенко В. В., Петкевич О. К., Малинский Ю. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 2. С. 389.
13. Прокопенко В. В., Титова О. К., Фесик Н. С., Малинский Ю. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 95.
14. Боровиков А. М., Углов Б. Н. Справочник по древесине. М., 1989. 296 с.
15. Анненков В. Ф., Гук В. К., Янцо В. М. Изготовление прессованных деталей и изделий из отходов древесины. Киев, 1986. 112 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
17.04.91

УДК 541(64+127):542.954

© 1991 г. Л. Н. Мизеровский, Д. Л. Сиганов

## О КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАМИДОВ

С использованием имеющихся в литературе и вновь полученных экспериментальных данных обсуждаются формально-кинетические аспекты и механизм твердофазной дополиконденсации полиамидов. Показано, что при относительно небольших длительностях реакции и узких интервалах изучаемых степеней превращения концевых групп временная зависимость среднечисленной молекулярной массы полимера может быть равно хорошо аппроксимирована несколькими уравнениями. Полная же кинетическая кривая дополиконденсации адекватно описывается только уравнением, учитывающим полихронный характер реакции, причем значения кинетических параметров, рассчитанных по результатам обработки начального участка и всей кривой, совпадают.

При описании кинетики твердофазной дополиконденсации полиамидов используются три различных подхода.

Первый, являющийся по сути дела чисто формальным, предполагает

[1, 2], что скорость реакции подчиняется степенной зависимости

$$\frac{d\bar{M}_t}{dt} = kt^n, \quad (1)$$

где  $\bar{M}_t$  — текущее значение среднечисленной молекулярной массы полимера, а  $k$  и  $n$  — некоторые константы. Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$\bar{M}_t = \bar{M}_0 + \frac{k}{n+1} t^{n+1} = \bar{M}_0 + k' t^m, \quad (2)$$

проверку которого удобнее проводить, используя логарифмическую форму его записи

$$\ln(\bar{M}_t - \bar{M}_0) = \ln k' + m \ln t \quad (3)$$

В рамках второго подхода [3, 4] дополиконденсация рассматривается как обратимая псевдомономолекулярная реакция дегидратации ионных пар, образованных концевыми амино- и карбоксильными группами и отличающихся уровнем «подготовленности» к химическому акту, а зависимость относительной степени их превращения от времени описывается уравнением

$$\frac{c_t - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = \frac{\bar{M}_0}{\bar{M}_t} \frac{\bar{M}_\infty - \bar{M}_t}{\bar{M}_\infty - \bar{M}_0} = a - b \ln t, \quad (4)$$

где  $a = 1 - \frac{1}{s} \ln(1,76k_{\max})$ ,  $b = \frac{1}{s}$ ;  $c_0$ ,  $c_\infty$  и  $c_t$  — начальная, равновесная

и текущая концентрации ионных пар, а  $\bar{M}_0$ ,  $\bar{M}_\infty$  и  $\bar{M}_t$  — соответствующие величины среднечисленной молекулярной массы полiamида;  $k_{\max}$  — максимальная константа скорости реакции;  $s$  — параметр кинетической неэквивалентности ионных пар, связанный с  $k_{\max}$  соотношением [5]

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

где  $0 \leq s \leq S$ . И, наконец, считается [6, 7], что дополиконденсация полiamидов в твердой фазе — обычная бимолекулярная реакция, подчиняющаяся закону действующих масс.

Применительно к обратимой реакции<sup>1</sup> в этом случае можно записать

$$\ln \frac{\bar{M}_\infty + \varepsilon \bar{M}_t}{\bar{M}_\infty - \bar{M}_t} = \ln \frac{\bar{M}_\infty + \varepsilon \bar{M}_0}{\bar{M}_\infty - \bar{M}_0} + \frac{(1+\varepsilon)}{\bar{M}_\infty} k_i t. \quad (5)$$

где

$$\varepsilon = 1 / \left[ 1 - \frac{\bar{M}_0}{\bar{M}_\infty (1 + \bar{M}_0 [H_2O]_0)} \right],$$

а  $k_i$  и  $[H_2O]_0$  — константа скорости прямой реакции и начальная влажность (моль/кг) полимера соответственно.

В связи со сказанным закономерно возникают два вопроса: какое из перечисленных уравнений более точно описывает кинетические кривые дополиконденсации и каков все-таки механизм реакции?

Для ответа на эти вопросы воспользуемся вначале имеющимися в работе [4] экспериментальными данными по кинетике обратимой твердофазной дополиконденсации ПКА, синтезированного в присутствии только воды, в широком интервале температур (433–483 К) и влажностей

<sup>1</sup> Учитывая практическую невозможность исчерпывающего удаления влаги из твердых полiamидов, следует, очевидно, признать, что твердофазная дополиконденсация этих полимеров, строго говоря, никогда не может рассматриваться как действительно необратимая реакция, хотя, разумеется, в зависимости от количества введенного на стадии синтеза форполимера регулятора молекулярной массы и степени чистоты мономеров влажность полимера может оказаться не главной причиной ограничения роста цепи.

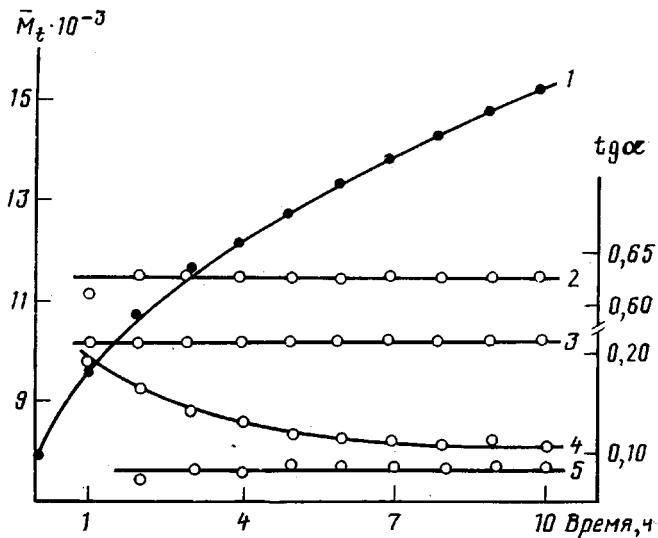


Рис. 1. Кинетическая кривая дополиконденсации ПКА при 453 К (1) и результаты ее обработки по уравнениям (3)–(5): 2 – (3), 3 – (4), 4, 5 – (5). Пояснения в тексте

(0,04–2,20 моль/кг) полимера, но при относительно малой (1–10 ч) длительности процесса.

В качестве примера на рис. 1 показана сглаженная кинетическая кривая дополиконденсации ПКА с влажностью  $0,65 \pm 0,01$  моль/кг при 453 К и результаты ее обработки по уравнениям (3), (4) и (5), причем для наглядности последние представлены в виде зависимостей тангенса угла наклона линий, отвечающих этим уравнениям, от длительности реакции<sup>2</sup>.

Видно, что угловые коэффициенты прямых, отвечающих уравнениям (3) и (4), существенно постоянны (прямые 2, 3), тогда как угловой коэффициент в уравнении (5) по мере протекания допликонденсации закономерно и очень значительно уменьшается (кривая 4), свидетельствуя о том, что принятное при выводе этого уравнения допущение о справедливости закона действующих масс не соответствует действительности.

Тем не менее кинетическую кривую дополиконденсации можно спрямить в координатах уравнения (5), если его свободному члену придать смысл эмпирического коэффициента, получающегося экстраполяцией линейного участка кривой на ось ординат при  $t=0$ . В этом случае после 2 ч реакции угол наклона прямой также будет постоянен (прямая 5).

Другими словами, при относительно малых длительностях твердофазной дополиконденсации вполне точное описание кинетических кривых возможно при использовании любого из трех рассмотренных уравнений, но при этом следует помнить, что уравнения (3) и (5) являются сугубо эмпирическими.

При выбранных в работах [3, 4] температурно-временных условиях проведения дополиконденсации каждая отдельно взятая кинетическая кривая охватывает довольно узкий интервал степеней превращения концевых групп<sup>3</sup> (39–53 %), поэтому основанное только на этих данных

<sup>2</sup> Совершенно аналогичная картина наблюдается при анализе данных работы [4], относящихся к другим температурам и влажностям ПКА.

<sup>3</sup> Например, при неизменном временном интервале исследования реакции (от 1 до 10 ч) область изучаемых степеней превращения концевых групп смещается от 8,3–47,0 до 40–92 % при повышении температуры от 433 до 483 К и от 5,3–33,0 до 34–90 % при увеличении влажности полимера с 0,041 до 0,65 моль/кг.

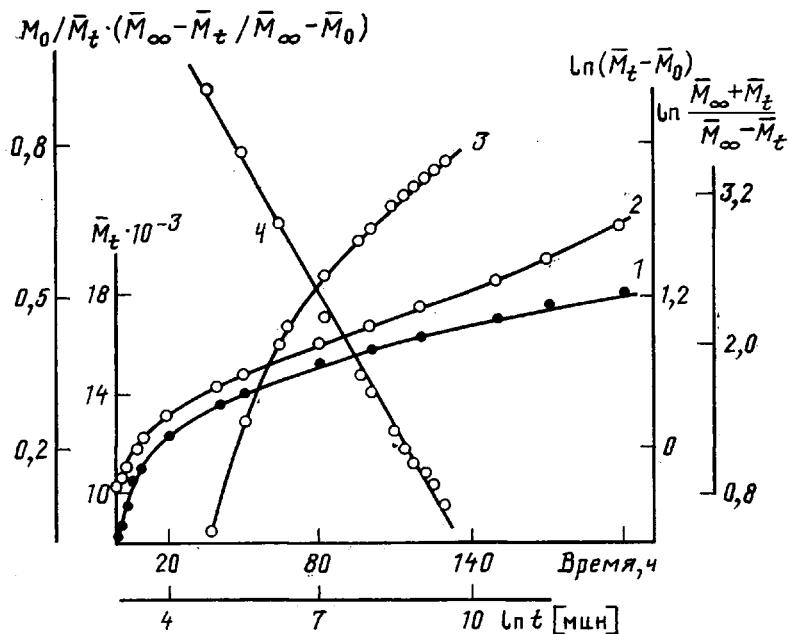


Рис. 2. Кинетическая кривая дополиконденсации сополиамида (1) и результаты ее обработки в координатах уравнений (3)–(5): 2 – (5), 3 – (3), 4 – (4)

утверждение о полихронном характере реакции было бы, по-видимому, не вполне корректным.

С целью получения дополнительных доказательств такого механизма дополиконденсации полиамидов мы провели исследование кинетики этой реакции при 423 К на примере сополимера капролактама с 7% соли АГ, имевшего равные в пределах погрешностей анализа количества аминогидроксильных групп ( $\bar{M}_0=8,4 \cdot 10^3$ ,  $\bar{M}_\infty=20 \cdot 10^3$ ) и влажность 1,11 моль/кг. При этом выбранный временной интервал (от 2 до 200 ч) изучения дополиконденсации позволил проследить ход процесса от ~10 до 92%-ной (от максимально возможной) степени превращения концевых групп. Полученная<sup>4</sup> кинетическая кривая роста  $\bar{M}_t$  и результаты ее обработки по уравнениям (3)–(5) представлены на рис. 2.

Из приведенных данных совершенно очевидно, что в широком интервале степеней превращения концевых групп только уравнение (4) адекватно описывает ход процесса. Это дает основание считать, что твердофазная дополиконденсация полиамидов действительно является реакцией с участием кинетически неэквивалентных частиц. Причем, учитывая принципиальную невозможность трансляционных перемещений концевых фрагментов макромолекул в аморфно-кристаллическом полимере, к таким частицам логично отнести именно ионные пары или молекулярные комплексы, образованные концевыми кислотно-основными группами в расплаве полимера и зафиксированные в ходе кристаллизации последнего.

С этой точки зрения концевые группы, оказавшиеся в момент затвердевания расплава вне ионных пар или молекулярных комплексов, не могут принимать участия в реакции и выступают как своего рода регуляторы молекулярной массы. Однако в силу того, что концентрация таких групп остается в ходе всей реакции постоянной, их присутствие никак не сказывается на характере кинетического уравнения (4), делая правомерным экспериментальное определение суммарного количества

<sup>4</sup> Методика эксперимента точно соответствовала описанной ранее [3].

непрореагировавших концевых групп, а не самих ионных пар или молекулярных комплексов.

В связи с отмеченным выше фактом изменения исследуемой области степеней превращения концевых групп при изменении условий (температура, влажность полимера) реакции несомненный интерес представляет выяснение того, в какой мере кинетические параметры дополиконденсации, рассчитываемые из величин коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения (4), зависят от участка кинетической кривой, подвергающегося обработке.

Для этого прямая 4 (рис. 2) была обработана методом наименьших квадратов с учетом всех экспериментальных точек (вариант I), точек, отвечающих области степеней превращения 10–55% (вариант II), и точек, отвечающих области степеней превращения 55–92% (вариант III).

Полученные величины параметров приведены ниже.

Вариант расчета	I	II	III
$k_{\max} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$8,9 \pm 1,6$	$9,3 \pm 6,6$	$15,2 \pm 2,8$
$s$	$5,7 \pm 0,2$	$6,1 \pm 1,5$	$6,4 \pm 0,3$

Число точек, принятых  
в расчет

Видно, что если значения  $k_{\max}$  и  $s$ , рассчитанные при обработке начального участка кинетической кривой в пределах ошибок эксперимента, совпадают с величинами, полученными при обработке всей совокупности экспериментальных точек, то определенные при обработке, наоборот, ее конечного участка, оказываются (особенно  $k_{\max}$ ) заметно более высокими.

По сути это означает, что для адекватного описания твердофазной дополиконденсации вполне правомерно исследовать только начальный участок кинетической кривой, а для получения корректных данных о влиянии условий проведения реакции на ее кинетические параметры необходимо добиваться постоянства достигаемых в разных сериях опытов степеней превращения концевых групп.

Таким образом, анализ прямых экспериментальных данных по кинетике твердофазной дополиконденсации ПКА и его сополимера с солью АГ позволяет с достаточным, как нам представляется, основанием утверждать, что эта реакция полихронна по своей сути и с физико-химической точки зрения может быть адекватно описана только уравнением (4). Вместе с тем фрагменты кинетической кривой, отвечающие относительно узким интервалам степеней превращения концевых групп, формально могут хорошо аппроксимироваться и другими уравнениями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришки Р., Ли Б. // Химия и технология полимеров. 1966. № 11. С. 1111.
2. Mattiussi A., Gechele G. B. // La Chimica e L'Industria. 1971. V. 53. № 7. P. 662.
3. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1056.
4. Кузнецов А. К. // Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ивановск. хим.-технол. ин-т, 1984.
5. Карпухин О. Н. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1119.
6. Нурмухамедов С. Н., Кузнецов В. В., Файдель Г. И. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 27.
7. Нурмухамедов С. Н., Кузнецов В. В., Файдель Г. И. // Пласт. массы. 1989. № 2. С. 6.

Институт химии  
неводных растворов  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.04.91