

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Т.Е.Рудакова<sup>а</sup>, Ю.В.Моисеев<sup>а</sup>, Г.Е.Зайков<sup>а</sup>, Б.Долежел<sup>б</sup> и Л.Адамирова<sup>б</sup>

<sup>а</sup> *Институт химической физики АН СССР, Москва, СССР*

<sup>б</sup> *Государственный научно-исследовательский институт  
защиты материалов им. Г. В. Акимова, 170 04 Прага*

Поступило в редакцию 20. ноября 1972 г.

Изучена деструкция пленок полиэтилентерефталата различной толщины в водных растворах серной кислоты (53—70% по массе) и водных растворах гидроксида калия (8,20—39,15% по массе) при различных температурах. Кислотокаталитическая деструкция пленок полиэтилентерефталата происходит в реакционной зоне, размеры которой соизмеримы с геометрическими размерами образцов. Деструкция в растворах щелочей протекает в тонком поверхностном слое. Определены кинетические и диффузионные параметры деструкции полиэтилентерефталата в растворах кислоты и щелочи.

При получении и обработке изделий полиэтилентерефталат (ПЭТ) соприкасается с кислотными и щелочными средами<sup>1</sup>. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма деструкции пленок ПЭТ в кислых и щелочных средах<sup>2,3</sup>. Деструкция ПЭТ в агрессивных средах является сложным физико-химическим процессом, включающим диффузию агрессивной среды в полимер и химическую реакцию — гидролиз эфирных связей. Для выяснения на количественном уровне механизма деструкции ПЭТ в водных растворах кислот и щелочей необходимо выяснить: а) — размеры реакционного слоя, зависящие от соотношения между скоростью химической реакции и скоростью диффузии агрессивной среды в полимер; б) — установить тип распада полимерных молекул, т.е. происходит ли распад по закону случая или концевые связи имеют аномальную реакционную способность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки полиэтилентерефталата (ПЭТ) толщиной  $5 \pm 1$ ,  $19 \pm 2$ ,  $80 \pm 5$  м (Кусковский завод, СССР), средневязкостный молекулярный вес 19000 (в *m*-крезоле при 25°C), плотность 1,39. Перед опытами поверхность пленок промывалась спиртом. Щелочную деструкцию проводили в интервале температур 27,4—93,2°C и концентраций КОН 8,20—39,15%.

Кинетические исследования деструкции пленок ПЭТ в водных растворах кислоты (53—70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90—126°C) и щелочи (8,20—39,15% КОН, 27,4—93,2°C) проводились в термостатированной стеклянной ячейке при перемешивании. Значительный избыток агрессивной среды и перемешивание обеспечивало постоянную концентрацию катализатора у поверхности

пленки. При деструкции в щелочи концентрация соли терефталовой кислоты определялась спектрофотометрически, непосредственно в реакционной смеси. При кислотной деструкции ввиду нерастворимости терефталовой кислоты в реакционной среде, реакция проводилась следующим образом: через определенный отрезок времени реакционная смесь, т.е. пленка в водном растворе серной кислоты, охлаждалась и разбавлялась в два раза по объему диметилформамидом, чтобы терефталевая кислота полностью растворилась. Концентрация терефталовой кислоты также, как и в случае щелочной деструкции, определялась спектрофотометрическим методом.

Для определения изменения молекулярного веса в ходе процесса деструкции, через определенные промежутки времени пленка ПЭТ вынималась из ячейки, тщательно промывалась водой, высушивалась, средневязкостный молекулярный вес определялся по методу, описанному в работе<sup>4</sup>. Среднечисленный молекулярный вес определялся по формуле

$$\bar{M}_n = 2\bar{M}_v/[2 + (1 + \alpha) \cdot u], \quad (1)$$

где  $\bar{M}_v$  средневязкостный молекулярный вес,  $\bar{M}_w$  средневесовой молекулярный вес,  $\bar{M}_n$  среднечисленный молекулярный вес,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  мера полимолекулярности,  $u = \bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$ ,  $\alpha$  постоянная, характеризующая систему полимер-растворитель, в данном случае равна 0,9.

Попытка определить  $M_n$  по концевым группам оказалась неудачной. Спектры НПВО получались в германиевых кюветах на инфракрасном спектрометре УР-10.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Деструкция ПЭТ в водных растворах серной кислоты*

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые изменения степени деструкции со временем. Степень деструкции ( $\alpha$ ) рассчитывалась по формуле

$$\alpha = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_n^0} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (2)$$

где  $\rho$  плотность полимера,  $M$  молекулярный вес звена,  $M_n^0$  среднечисленный вес исходной пленки.

Интересно отметить, что ход кинетических кривых накопления терефталовой кислоты (рис. 2) аналогичен изменению степени деструкции, рассчитанной на основании данных по измерению молекулярного веса. Для 5 микроной пленки было показано, что величина обратного среднечисленного молекулярного веса прямолинейно зависит от времени, что говорит о распаде по закону случая. Кроме того, из рис. 2 видно, что при каждом акте разрыва полимерной молекулы выделяется молекула терефталовой кислоты. Таким образом распад полимерной цепи при деструкции в серной кислоте протекает по закону случая с происходящим быстро одновременным отщеплением терефталовой кислоты. Это заключение нуждается в дополнительной проверке.

Для объяснения экспериментальных данных нами было предложено следующее рассмотрение. Скорость распада эфирных связей в полимере ( $W$ ) равна

$$W = dc/dt = k(c_n^0 - c_n) \cdot c_k \cdot c_p, \quad (3)$$

где  $c_n^0$  начальная концентрация эфирных связей,  $c_n$  концентрация распавшихся эфирных связей,  $c_k$  и  $c_p$  соответственно концентрации (катализатора) серной кислоты и (растворителя) воды в полимере,  $k$  константа скорости распада эфирных связей. Концентрация катализатора (серной кислоты) в полимере может быть найдена из уравнения

$$\partial c_k / \partial t = (D_k \cdot \partial^2 c_k / \partial x^2) - \sum_i^0 c_k c_i K_i, \quad (4)$$

где  $D_k$  коэффициент диффузии серной кислоты в ПЭТ,  $x$  координата диффузии,  $c_i$  концентрация функциональных групп в полимере, способных вступить в реакции комплексообразования или замещения  $K_i$  константа равновесия реакций комплексообразования или замещения. Серная кислота в ходе реакции не расходуется, т.к. ни эфирные связи в ПЭТ, ни продукты реакции, терефталевая кислота и этиленгликоль, в заметной степени в исследуемых растворах серной кислоты не протонируются<sup>5,6</sup>, поэтому второй член в правой части уравнения обращается в 0. Вода расходуется при актах распада эфирных связей в ПЭТ и концентрация ее в полимере находится из уравнения

$$\partial c_{H_2O} / \partial t = D_{H_2O} \frac{\partial^2 c_{H_2O}}{\partial x^2} - k(c_n^0 - c_n) c_{H_2SO_4} c_{H_2O}, \quad (5)$$

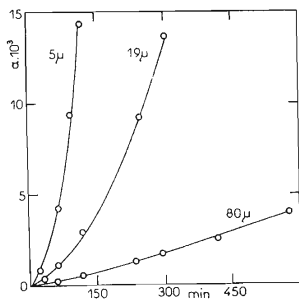


Рис. 1

Кинетические кривые изменения степени деструкции со временем для процесса деструкции пленок ПЭТ различной толщины в 53%  $H_2SO_4$  при  $116^\circ C$

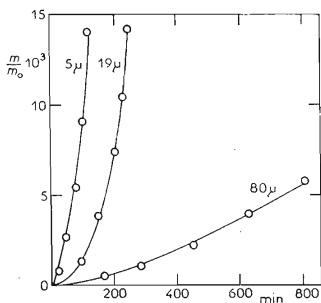


Рис. 2

Кинетические кривые накопления терефталовой кислоты

где  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  коэффициент диффузии воды в ПЭТ. В формуле вместо активности использовали концентрацию, т.к. вольшинство эфиров гидролизуется по механизму, согласно которому эффективная константа скорости ( $k_{\text{эфф}}$ ) изменяется пропорционально концентрации ионов гидроксония в растворе. Из литературных данных известно, что ближайший аналог полиэтилентерефталата метилбензоат гидролизуется по аналогичному механизму. Кроме того в нашем случае система полимер-агрессивная среда является весьма разбавленной по отношению к кислоте.

Для определения  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  были проведены следующие эксперименты. По привесу изучалась сорбция водных растворов серной кислоты в образцы ПЭТ при температурах 25–80°C и концентрациях до 46,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в условиях, когда практически не происходит деструкции ПЭТ за время эксперимента. После установления сорбционного равновесия делались срезы толщиной 30–40 мс образцов, которые прокрашивались различными кислотными индикаторами и анализировались в счетчике  $\beta$  излучения при использовании в качестве диффузата серной кислоты, меченой  $\text{S}^{35}$ . Таким образом, при контакте ПЭТ с водными растворами серной кислоты диффузия воды в полимер происходит гораздо быстрее, чем серной кислоты.  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  не зависит от концентрации серной кислоты и изменяется с температурой по уравнению

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \exp(-10\,000 \pm 1\,000/RT). \quad (6)$$

Попытки определить  $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  не дали положительных результатов из-за очень малой растворимости серной кислоты, можно только констатировать, что  $D_{\text{H}_2\text{O}} \gg D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . Таким образом можно считать, что концентрация воды в ПЭТ в течение эксперимента по деструкции является постоянной и равна растворимости воды в ПЭТ ( $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ), т.е. задача сводится только к решению уравнений (3) и (4). При решении этих уравнений были сделаны предположения: а)  $k$  и  $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  сохраняются в течение эксперимента; б) реакция распада эфирных связей в ПЭТ практически необратима; в)  $c_n^0 - c_n = c_n^0$ , т.к. эксперименты по деструкции пленок ПЭТ проводились до небольших степеней превращения.

Решение уравнений (3) и (4) может быть представлено в виде

$$c_n = k_{\text{эфф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} [1 - \exp - (2n + 1)^2 y] / (2n + 1)^4 y \right\}, \quad (7)$$

где  $y = \pi^2 \cdot D_{\text{H}_2\text{SO}_4} t / l^2$ ,  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$  растворимость серной кислоты в ПЭТ,  $k_{\text{эфф}} = c_n^0 / c_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ,  $l$  толщина пленки. Для очень тонких пленок  $y \gg 1$  и  $c_n = k_{\text{эфф}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t$ . При  $y < 1$

$$c_n = k_{\text{эфф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t \cdot 8\pi^{-2} \cdot \varphi(y) \quad (8)$$

где

$$\varphi(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp - (2n + 1)^2 y - 1 + (2n + 1)^2 y / (2n + 1)^4 y. \quad (9)$$

С помощью расчетов, проведенных на ЭВМ, была установлена связь  $\varphi(y) = 0,5896 \cdot \sqrt{y}$ , и таким образом

$$c_n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot k_{\text{эфф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \frac{1}{l} \cdot D_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1/2} t^{3/2}. \quad (10)$$

На рис. 1 приведена зависимость степени превращения от времени для процесса деструкции пленок ПЭТ различной толщины в 53%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 116°C. Для 5  $\mu$  пленки, начиная с 30 минут, имеется линейная зависимость от времени. Используя уравнение (8), находим произведение  $k_{\text{эфф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . Значение  $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  может быть определено из уравнения (10). Средние значения  $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  при разных температурах следующие:

$T, ^\circ\text{C}$ :	126	116	90
$D_{\text{H}_2\text{SO}_4}, 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ :	$7 \pm 2$	$4,5 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,5$

$D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  изменяется с температурой по уравнению

$$D_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,9 \cdot 10^{-7} \exp(-12000 \pm 1000/RT). \quad (11)$$

В таблице 1 приведены произведения  $k_{\text{эфф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  при различных температурах и концентрациях серной кислоты в растворе. Таким образом процесс деструкции пленок ПЭТ в водных растворах серной кислоты описывается уравнением

$$c_n = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^4 \cdot \exp(-20000/RT) \cdot t \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} [1 - \exp(-(2n+1)^2)]^2 \cdot \frac{\pi^2 \cdot t}{l^2} \cdot 2,9 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-12000/RT) \right\} / (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t \cdot 2,9 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-12000/RT) \quad (12)$$

которое позволяет количественно прогнозировать хемостойкость ПЭТ в широком интервале температур, концентраций серной кислоты и времени. При выводе уравнения использовали эмпирическое соотношение  $(k_{\text{эфф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4})^0 = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^4$ , где  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  молярная концентрация серной кислоты в растворе.

#### Деструкция ПЭТФ в водных растворах КОН

Экспериментальные данные показали, что вязкостный молекулярный вес при деструкции в щелочи не менялся. На основании этого можно сделать вывод, что реакция протекает в тонком реакционном поверхностном слое. Это также

подтверждается спектрами, полученными в инфракрасной области, на которых не было обнаружено никаких изменений (в слое толщиной  $< 0,5\mu$ ) в ходе деструкции. Таким образом, можно принять, что деструкция происходит в тонком реакционном поверхностном слое, размеры которого практически не изменяются в ходе процесса деструкции, т.е. процесс протекает в стационарном режиме, когда концентрация и градиент концентрации диффундирующего вещества и реакционном слое постоянны во времени. При решении уравнения (4) для случая  $\partial c_k/\partial t$  выберем следующие граничные условия  $c_k = (c_k^0)_n$ , при  $X = 0$  и  $l$ ,  $c_k = 0$ , при  $X = L$  и  $l - L$ , где  $(c_k^0)_n$  концентрация катализатора на поверхности полимерной пленки. Эта концентрация часто равна концентрации катализатора в растворе ( $L$  толщина поверхностного реакционного слоя). Так как в предельном случае величина  $L$  может быть равна толщине монослоя, то в данном случае целесообразней в граничных условиях вместо  $c_k^0$  выбрать  $(c_k^0)_n$ :

$$c_k = (c_k^0)_n \cdot \sinh [\sqrt{k_{эфф}/D_k}(L - x)] / \sinh [\sqrt{(k_{эфф}/D_k)} \cdot L]. \quad (13)$$

При подстановке в уравнение (3) и интегрировании от 0 до  $L$  получаем:

$$n = k_{эфф}(c_k^0)_n \cdot 2lS \sqrt{(D_k/k_{эфф})} \cdot \operatorname{tgh} \left[ \frac{L}{2} \sqrt{(k_{эфф}/D_k)} \right], \quad (14)$$

где  $n$  число распавшихся связей,  $S$  поверхность пленки.

Специально отметим, что нет необходимости в данном случае уравнение (3) интегрировать от 0 до  $c_n^0$ , т.к. при распаде по закону случая (2–5% связей) полимерный слой практически теряет механическую прочность и разрушается на отдельные осколки, которые могут отслаиваться от полимерной пленки и дальше распадаться в растворе.

Таблица I

Зависимость произведения эффективной константы скорости и растворимости серной кислоты в пленках ПЭТ ( $k_{эфф}c_{H_2SO_4}^0 \cdot 10^8$  гзв/см<sup>3</sup>) от температуры и концентрации кислоты в растворе

Средняя ошибка при определении  $k_{эфф}c_{H_2SO_4}^0$  составляет  $\pm 10\%$ .

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Температура, °C		
	126	116	90
53,0	4	1,7	0,3
60,0	8	3,7	0,7
70,0	17	8,0	1,6

Рассмотрим случай, когда  $L/2 \sqrt{(k_{эфф}/D_k)} \gg 1$ , т.е. скорость реакции намного больше скорости диффузии:

$$n = k_{эфф} \cdot (C_k^0)_n \cdot 2lS \sqrt{(D_k/k_{эфф})}. \quad (15)$$

Обычно при деструкции полимерных изделий с поверхности скорость химической реакции записывается

$$dn/dt = 2k'_{эфф} S (c_k^0)_n. \quad (16)$$

Разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$n = 2k'_{эфф} S (c_k^0)_n, \quad (17)$$

т.е. получаем, что  $k_{эфф} = k'_{эфф} \sqrt{(D_k/k_{эфф})}$ . Величина  $\sqrt{(D_k/k_{эфф})}$  по определению Франка-Каменецкого является эффективной глубиной проникновения реакции в слой материала<sup>7</sup>. Константа скорости  $k'_{эфф}$  относится к некоторому объему в поверхностном реакционном слое.

Рассмотрим, как изменяется масса полимера, если имеет место тип распада, установленный при кислотной деструкции ПЭТ, т.е. при каждом разрыве полимерной цепи образуется одна молекула мономера  $-dm/dt = 2k^*_{эфф} \cdot (c_k^0)_n \cdot S$ . (18). Масса полимерной пленки равна  $m = S \cdot x \cdot \rho$ , где  $x$  — текущая толщина пленки (сравнительная с координатой диффузии),  $\rho$  — плотность полимера. Подставляя разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до  $l$ , и от  $x$  до  $l$ , получаем

$$x = l - t \cdot 2k^*_{эфф} (c_k^0)_p. \quad (19)$$

Представляет интерес определить время полного разложения полимерной пленки. Для этого проинтегрируем это уравнение в пределах от  $l$  до 0 и от 0 до  $\tau$  (время полного разложения):

$$\tau = lQ/2k^*_{эфф} (c_k^0)_p \quad (20)$$

Таблица II

Эффективные константы скорости процесса гидролиза пленок ПЭТ толщиной 19 м

$c_{кон.}$ вес. %	$T, ^\circ C$	$k_{эфф} \cdot 10^6$ моль/мин	$c_{кон.}$ вес. %	$T, ^\circ C$	$k_{эфф} \cdot 10^6$ моль/мин	
8,20	66,2	0,45	—	—	—	
	78,0	1,00	22,15	66,2	2,00	
	88,2	1,74		78,0	3,90	
14,35	93,2	3,09	33,55	88,2	7,80	
	66,2	0,95		48,5	0,85	
	78,0	2,29		58,0	1,82	
22,15	88,2	4,16	39,15	66,2	2,82	
	93,2	6,16		78,0	7,59	
	58,0	0,95			27,4	0,39
					37,4	1,39
					48,5	2,24

Тогда изменение массы полимера будет описываться уравнением

$$m = m_0(1 - t/\tau) = m_0(1 - 2k_{\text{эфф}}(c_{\text{к}}^0)^p S \sqrt{(D_{\text{к}}/k_{\text{эфф}}) t}, \quad (21)$$

где  $m_0$  начальная масса полимерной пленки.

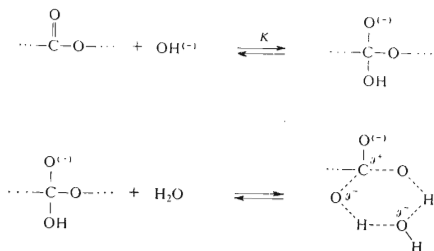
Эффективная константа скорости может быть найдена из экспериментальных данных по уравнению, полученному в работе<sup>1</sup>:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{dD_{240}}{dt} \cdot \frac{V}{\varepsilon d}, \quad (22)$$

где  $V$  объем раствора КОН,  $D_{240}$  и  $\varepsilon$  соответственно оптическая плотность и мольный коэффициент экстинкции соли терефталевой кислоты,  $d$  толщина кюветы. В таблице II представлены значения  $k_{\text{эфф}}$  гидролиза пленок ПЭТ толщиной 19  $\mu$  в растворах КОН при разных температурах. Полученные константы скорости хорошо описываются уравнением Аррениуса. Эффективная энергия активации ( $E_{\text{эфф}}$ ) равна  $18 \pm 0,5$  ккал/моль. Наши экспериментальные данные с удовлетворительной точностью описываются уравнением

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K} \cdot b_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (23)$$

где  $k_{\text{ист}}$  истинная константа скорости процесса гидролиза,  $K$  константа равновесия процесса присоединения иона гидроксила к эфирной связи,  $b_0$  щелочность,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  активность воды. Согласно этому механизм гидролиза соединений с эфирной связью (ПЭТ) в щелочных растворах состоит в быстром равновесном присоединении иона гидроксила по карбонильной группе эфирной связи с последующей медленной атакой молекулой воды ионизованной формы:





## Литература

1. Рудаков Т. Е., Мясоев Ю. В., Чалых А. Е., Заиков Г. Е.: *Высокомолекулярные соединения*, 14, 449 (1972).
2. Zámorský Z., Černý J.: *Chem. průmysl* 12, 521 (1962).
3. Waters E.: *J. Soc. Dyers Colourists* 66, 609 (1950).
4. Николаев А. Ф.: *Синтетические полимеры и пластические массы на их основе*. Химия, Москва 1964.
5. Цветков В. Н.: *Структура макромолекул в растворах*. Наука, Москва 1964.
6. Козн С.: *Современные проблемы физической органической химии*, стр. 195. Изд. Мир, Москва 1967.
7. Франк-Каменецкий А. Д.: *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва 1967.