

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 546.562+538.945

КИНЕТИКА АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

А. О. ТОНОЯН, Э. К. ПАРИКЯН, Н. Н. КИРАКОСЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 VII 2005

В условиях варьирования начальных концентраций катализатора, активатора и температуры методом изотермической калориметрии исследована кинетика анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама. Известными в литературе методами проведено разделение кинетики параллельно протекающих процессов полимеризации и кристаллизации. Обнаружено, что кинетика полимеризации имеет явно выраженный автокаталитический характер. На основе анализа кинетических кривых полимеризации показано, что максимальные скорости полимеризации и величины индукционных периодов сложным образом зависят от отношения начальных концентраций катализатора к активатору. При этом глубина превращения (α_m), при которой наблюдается максимальная скорость, не зависит от начальных условий полимеризации и достигается при $\alpha_m = 0,5$.

В предположении, что автокаталитический характер полимеризации определяется влиянием образующегося в ходе превращения поли- ϵ -капролактама на кинетику превращения, получено кинетическое уравнение, которым удовлетворительно описываются все кинетические кривые полимеризации.

На основе анализа кинетической схемы получены выражения для максимальной скорости, индукционного периода и показано их согласие с экспериментально определенными.

Рис. 8, табл. 1, библиографических ссылок 32.

В литературе достаточно много работ [1-7], посвящённых исследованию кинетики анионной активированной полимеризации лактамов (ААПЛ). Наличие ряда побочных реакций [8-10] в условиях ААПЛ в значительной степени затрудняет интерпретацию кинетики превращения, при этом доля

побочных реакций увеличивается при высоких температурах ($\geq 200^\circ\text{C}$) [11,12]. Уменьшение температуры реакции приводит к резкому их уменьшению [13] и вся их совокупность сводится к конденсации Кляйзена, равновесие которой быстро устанавливается уже при 20°C [14].

Наряду с отмеченными процесс синтеза полиамидов характеризуется рядом особенностей физико-химического характера, затрудняющих изучение кинетики ААПЛ. Так, ААПЛ протекает с высокой скоростью с образованием в течение нескольких минут твердого кристаллического полимера, поэтому отбор проб в процессе реакции становится невозможным [6,15].

Использование растворителей с целью уменьшения скорости полимеризации не дает большого эффекта. Это связано с тем, что полиамиды хорошо растворяются только в сильно полярных растворителях, способных сольватировать амидные группы, таких, как серная, муравьиная, азотная, трифторуксусная кислоты, причем растворимость связана с соотношением числа метиленовых групп на звено полиамида [16]. В связи с ограниченной растворимостью полиамидов в растворителях, подходящих для изучения кинетики полимеризации и не оказывающих химического воздействия на полимер (например, декалин [17], ципол и легроин [18], ксилол [19]), изучение кинетики ААПЛ в растворе возможно только до небольших глубин превращения [4].

ААПЛ – это экзотермический процесс, сопровождающийся в определенном диапазоне температур (в зависимости от размера цикла лактама) экзотермической кристаллизацией образующегося полиамида, начинающейся уже при малых конверсиях. Соизмеримость теплот полимеризации (для ϵ -капролактама $13,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и кристаллизации образующегося полимера ($25,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для поли- ϵ -капролактама) значительно затрудняет изучение кинетики ААПЛ по скорости тепловыделения [18, 20] или по подъему температуры в ходе полимеризации [6, 7, 21].

Практически все известные работы по изучению кинетики ААПЛ выполнены в изотермическом [2, 3, 5], адиабатическом [6, 21-23], фронтальном [24-26] режимах и в условиях сканирующей калориметрии [18, 20]. При этом для количественного описания кинетики ААПЛ предлагались уравнения [24-26] первого, второго или дробного порядков, а также автокаталитического [21, 22] характера, большинство из которых описывают лишь начальную часть процесса полимеризации.

Цель данной работы – подробное экспериментальное исследование кинетики анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, кристаллизации образующегося поли- ϵ -капролактама и количественное описание кинетики полимеризации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

ϵ -Капролактамы очищали перегонкой в вакууме и хранили в вакуумном шкафу при 50°C. В качестве катализатора и активатора полимеризации ϵ -капролактама использовали Na- ϵ -капролактамы и N-ацетил- ϵ -капролактамы. Na- ϵ -капролактамы получали взаимодействием металлического натрия с ϵ -капролактамом при температуре не выше 100°C и использовали в виде 0,7-1,0% растворов соли в ϵ -капролактаме, запаянных в стеклянные ампулы. N-Ацетил- ϵ -капролактамы получали по методике [27], $T_{\text{кип}}=84(\text{C}/2 \text{ мм, Пд}^{20} 1,4891, d^{20} 1,099$.

Полимеризацию ϵ -капролактама проводили без использования растворителей на изотермическом микрокалориметре “ДАК-1-1” по методике [28].

Разделение процессов полимеризации и кристаллизации. На рис. 1 представлена кинетическая кривая суммарного тепловыделения (кр.1) за счет полимеризации и кристаллизации. Разделение кинетических кривых полимеризации и кристаллизации проводили по методике [29].

Для этого полимеризацию ϵ -капролактама при одних и тех же начальных условиях проводили 7-9 раз, и через разные интервалы времени останавливали реакцию быстрым замораживанием реакционных ампул в жидком азоте и гравиметрически определяли выход полимера. Далее из полученных значений выхода полимера с учетом того, что при 100% конверсии тепловой эффект полимеризации составляет [5] $13,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, строили кинетические кривые тепловыделения за счет полимеризации (кр.2 рис. 1). По разности кривых 1 и 2 можно построить кинетические кривые за счет кристаллизации (кр. 3 рис. 1).

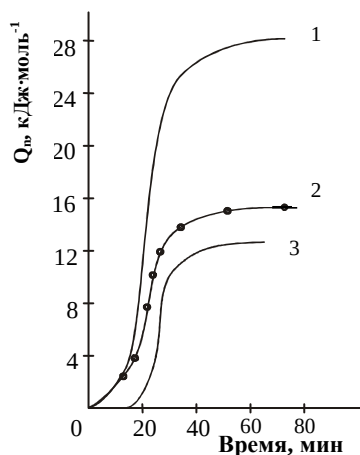


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения: 1–суммарная, 2–полимеризация ϵ -капролактама, 3–кристаллизация поли- ϵ -капролактама. $A_0 = C_0 = 1,91 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T_0 = 150^\circ \text{C}$.

На рис. 2-4 представлены кинетические кривые тепловыделения как анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама (рис. 2а, 3а, 4а), так и кристаллизации образовавшегося поли- ϵ -капролактама (рис. 2б, 3б, 4б).

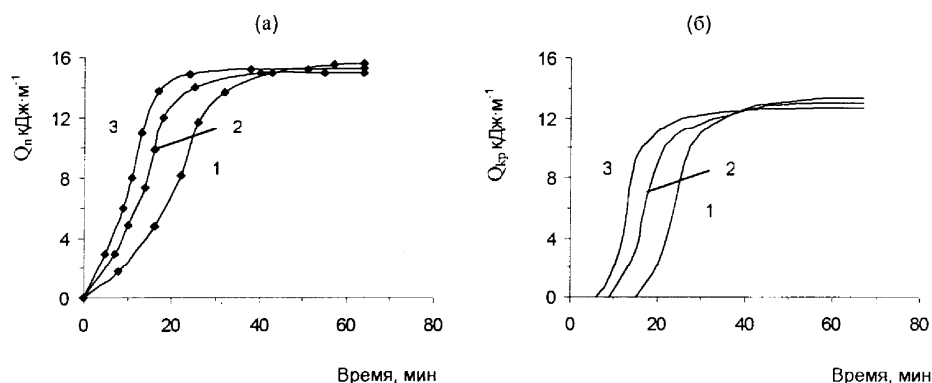


Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама (а) и кристаллизации поли- ϵ -капролактама (б) при $A_0=1,91 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $C_0 \cdot 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1,91(1); 3,82(2); 5,73(3); $T_0=150^\circ\text{C}$.

Как видно из кинетических кривых рис. 2 и 3, увеличение начальных концентраций катализатора и активатора приводит к возрастанию начальных и текущих скоростей полимеризации. Однако величина максимальной конверсии практически не зависит от начальной концентрации катализатора (рис. 2а), тогда как увеличение концентрации активатора приводит к заметному ее уменьшению. Подобная ситуация может быть объяснена переходом реакции полимеризации из кинетической в диффузионную область. В данном случае, по всей вероятности, на глубоких стадиях превращения (0,85-0,9) из-за повышения вязкости в аморфной части полимера реакция роста цепей лимитируется транспортом мономера к активным центрам полимеризации.

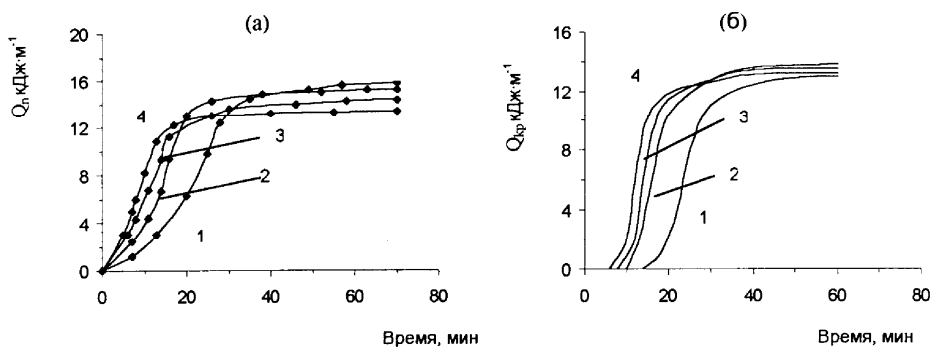


Рис. 3. Кинетические кривые тепловыделения анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама (а) и кристаллизация поли- ϵ -капролактама (б) при $C_0=1,91 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $A_0 \cdot 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1,91(1); 3,82(2); 5,73(3); 7,64(4); $T_0=150^\circ\text{C}$.

В пользу диффузионной кинетики реакции роста цепей на конечных стадиях полимеризации свидетельствуют также и кинетические кривые тепловыделения, полученные при варьировании начальной температуры реакции. Действительно, как видно из кинетических кривых рис. 4а, с увеличением температуры реакции предельное тепловыделение растёт.

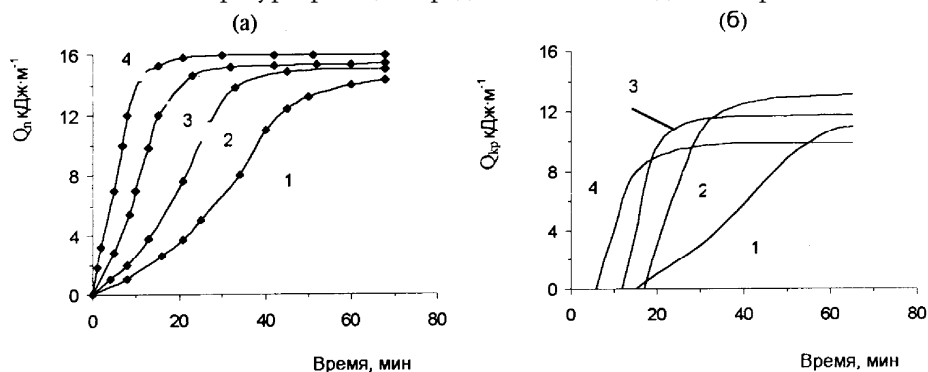


Рис. 4. Кинетические кривые тепловыделения анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама (а) и кристаллизации поли- ϵ -капролактама (б) при $T^\circ\text{C}$, 135(1); 150(2); 160(3); 170(4) и $A_0=C_0=1,91 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Что же касается уменьшения предельных значений тепловыделения на кинетических кривых кристаллизации (рис. 4б), то здесь увеличение температуры реакции приводит к уменьшению степени кристалличности образовавшегося полимера.

Рассмотрим влияние начальных условий полимеризации на характерные для кинетики автокаталитических реакций параметры, т.е. на величины индукционного периода ($t_{\text{и}}$), максимальную скорость ($V_{\text{м}}$) и глубину превращения ($\alpha_{\text{м}}$), при которой скорость реакции становится равной $V_{\text{м}}$. Зависимости величин $t_{\text{и}}$ и $V_{\text{м}}$ от отношения начальных концентраций катализатора (C_0) к активатору (A_0) представлены на рис. 5 а, б.

Здесь можно лишь констатировать, что, имея антибатный характер, эти зависимости имеют достаточно сложную форму. Интересно, что величина $\alpha_{\text{м}}$, независимо от всех начальных условий полимеризации, равна 0,5, т.е. точка перегиба на всех кинетических кривых соответствует половинной глубине превращения.

Полимеризационные кинетические кривые, полученные в изотермических условиях, независимо от начальных концентраций катализатора, активатора и температуры, имеют явно выраженный автокаталитический характер. Причиной наблюдаемого автоускорения полимеризации могут быть медленное иницирование, каталитическое влияние образующегося полимера на процесс полимеризации и топохимический эффект, связанный с образованием кристаллического поли- ϵ -капролактама.

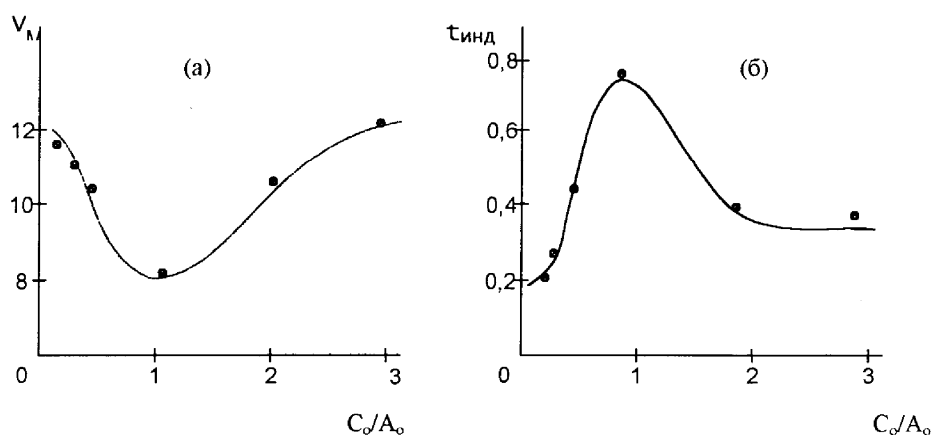


Рис. 5. Зависимость V_m (а) и $t_{инд}$ (б) от величины C_0/A_0 . Точки – эксперимент, сплошные линии рассчитаны по выражениям (23) и (25).

Сопоставление кинетики полимеризации (рис. 2а, 3а, 4а) и кристаллизации (рис. 2б, 3б и 4б) образующегося поли- ϵ -капролактама показывает, что времена начала автоускорения на кинетических кривых полимеризации и кристаллизации не совпадают. Например, сравнение разделенных кинетических кривых полимеризации и кристаллизации, полученных при 150°C и равных концентрациях активатора и катализатора (рис. 2а, б), показывает, что за 10 мин скорость полимеризации возрастает в $\sim 2,7$ раза. При этом начало кристаллизации фиксируется только через 15 мин. Аналогичный характер увеличения скорости полимеризации до начала кристаллизации прослеживается на всех кинетических кривых рис. 2-4. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что параллельное протекание полимеризации и кристаллизации образовавшегося полимера не является причиной наблюдаемого автоускорения.

Для проверки предположения об ускоряющем влиянии образовавшегося полимера на процесс полимеризации была исследована полимеризация ϵ -капролактама в растворе диметилсульфоксида в присутствии добавок поли- ϵ -капролактама. В условиях эксперимента полиамидная добавка была полностью растворена в растворителе. Как следует из рис. 6, введение растворенного поли- ϵ -капролактама в реакционную систему увеличивает скорость полимеризации.

В работе [30], было показано, что при анионной активированной полимеризации α -пирролидона по мере полимеризации происходит увеличение электропроводности реакционной среды, что также свидетельствует в пользу автокаталитического влияния образующегося полиамида, поскольку накопление полимера увеличивает концентрацию ионов.

По аналогии с анионной полимеризацией циклических эфиров [31, 32] можно предположить, что в случае ААПЛ амидные группы участвуют в координации с катионом металла катализатора. Стерически наиболее

благоприятным, по-видимому, является участие в координации неподеленных электронных пар атома кислорода амидной группы, транс-конфигурация которой в полимере благоприятствует такой координации.

С энтропийной точки зрения сольватация катиона звеньями полимерной цепи выгоднее, чем связывание в сольватной оболочке соответствующего количества молекул мономера, теряющих энтропию поступательного движения. Координация образующегося полимера с катализатором будет способствовать разрыхлению ионных пар катализатора, т. е. переходу их в более реакционноспособную форму, вплоть до свободных ионов, что, по всей вероятности, и является причиной автокатализа продуктом полимеризации.

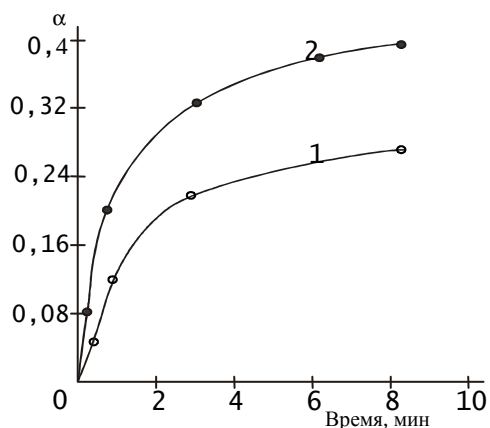
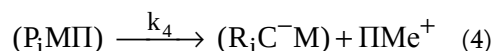
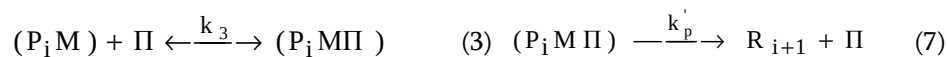
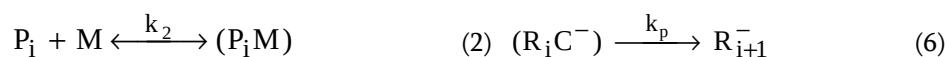
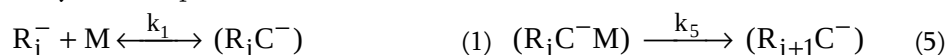


Рис. 6. Кинетические кривые адиабатической полимеризации ϵ -капролактама в растворе диметилсульфоксида при $T_0=140^\circ\text{C}$, $A_0=C_0=1,91\cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ и добавках поли- ϵ -капролактама, моль·л⁻¹: 0(1); $3,35\cdot 10^{-2}$ (2).

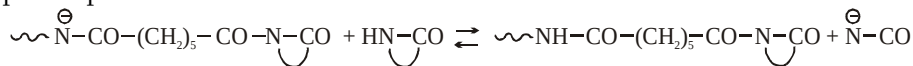
Что касается влияния медленного инициирования на характер кинетических кривых, то этот вопрос будет рассмотрен в ходе количественного кинетического анализа.

Кинетическая схема ААПЛ и количественный анализ. Основываясь на качественном анализе кинетических кривых рис. 2б-5б, а также на результатах работы [29] по влиянию исходных концентраций катализатора и активатора на начальную скорость полимеризации, кинетическая схема анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама может быть представлена следующим образом:

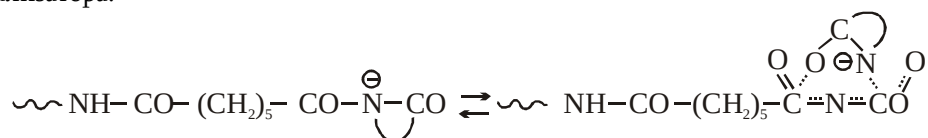


В реакциях (1)-(7) введены следующие обозначения: М,П – концентрации мономера и полимера, R_i, P_i – макромолекулярные ионы и ионные пары, обозначения в скобках – соответствующие комплексы. Реакция (1) состоит из двух последовательно протекающих стадий:

протонирование



и образование комплекса между концом полимерной цепи и анионом катализатора.



Реакция (2) – координация молекулы мономера с ионной парой на щелочном металле макромолекулы (P_i) катализатора. По реакции (3) происходит координация образовавшегося комплекса (P_iM) с амидной группой полимерной цепи. Линейная амидная группа полимерной цепи проявляет себя как сильный сольватирующий агент, способный вызвать диссоциацию ионной пары (реакция 4), согласно которой, щелочной металл-центр координации комплекса (P_iMP), оттягивается полимерной молекулой.

По реакции (5) происходит образование активных центров, ведущих полимеризацию, аналогичных тем, которые получаются по реакции (1). При этом длина полимерной цепи увеличивается на единицу.

Реакции (6) и (7) – рост полимерной цепи на свободных анионах и ионных парах, соответственно, $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_p, k_p'$ – константы скоростей реакций (1)-(7).

В работе [29] было показано, что вклад ионных пар на начальных участках анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама под действием каталитической системы Na-капролактама (вклад ацилкапролактама) сравнительно невелик. Можно полагать, что вклад ионных пар становится незначительным и в ходе полимеризации, поскольку концентрация свободных анионов возрастает под действием образовавшегося поли- ϵ -капролактама. Поэтому полимеризация на ионных парах (реакция 7) не учитывается.

Согласно кинетической схеме (1)-(6), скорость полимеризации равна

$$\frac{d\Pi}{dt} = W_i + K_p \sum_{i=0}^{\infty} (R_i C^-) . \quad (8)$$

Здесь k_p то же, что и по реакции (6), а $W_i = K_u(C^-A)e^{-K_{ut}}$ – скорость инициирования [29].

С учетом того, что

$$\frac{d \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-})}{dt} = K_5 \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-} M) + K_{1+} \cdot M \sum_0^{\infty} R_{\alpha}^{-} - K_{1-} \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-}) - K_p \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-}) \quad (9)$$

$$\frac{d \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-} M)}{dt} = K_4 \sum_0^{\infty} (P_{\alpha} \text{МП}) - K_5 \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-} M), \quad (10)$$

использование метода квазистационарных концентраций для выражения (9), (10) позволяет определить величины $\sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-})$ и $\sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-} M)$, т.е.

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^{-}) = \frac{K_{1+} \cdot M \sum_0^{\infty} R_{\alpha}^{-} + K_5 \sum_0^{\infty} (R_{\alpha} C^{-} M)}{K_{1-} + K_p} \quad (11)$$

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^{-} M) = \frac{K_4}{K_5} \sum_0^{\infty} (P_{\alpha} \text{МП}) \quad (12)$$

По принципу детального равновесия для реакции (2) и (3) концентрацию $\sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} \text{МП})$ можно выразить следующим образом:

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} \text{МП}) = K_3 \cdot \Pi \sum_0^{\infty} (P_{\alpha} M) = K_3 K_2 \cdot \Pi \cdot M \sum_{\alpha=0}^{\infty} P_{\alpha} \quad (13)$$

После подстановки выражений (11), (12), (13) в уравнение (8) и учитывая [29], что $\sum_0^{\infty} R_{\alpha}^{-} = (C^{-} A)_p (1 - e^{-K_u t})$, $\sum_0^{\infty} R_{\alpha} = (CA)_p (1 - e^{-K_u' t})$, после

несложных преобразований скорость полимеризации примет вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K_u (C^{-} A)_p e^{-K_u t}}{M_0} + K_p \frac{K_{1+} (C^{-} A)_p (1 - e^{-K_u t})(1 - \alpha) + K_2 K_3 K_4 (CA)_p M_0 \alpha (1 - \alpha) (1 - e^{-K_u' t})}{K_{1-} + K_p} \quad (14)$$

где $\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\Pi}{M_0}$, M_0 – начальная концентрация мономера, $(C^{-} A)_p$, $(CA)_p$ – равновесные концентрации активных центров на стадии иницирования.

Глубину превращения (α) можно выразить через текущие значения тепловыделения по выражению $\alpha = \frac{Q_n^{np} - Q_n}{Q_n^\infty}$, где Q_n^{np} – наблюдаемые в эксперименте предельные значения тепловыделения, Q_n^∞ – тепловыделение при 100% конверсии, а Q_n – текущие значения.

Оценки, основанные на данных [29], показывают, что уже при малых глубинах превращения $e^{-K_u t}$ и $e^{-K_u' t} \ll 1$.

С учетом этого уравнение (14) может быть переписано следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 e^{-K_u t} + K_2(1 - \alpha) + K_3 \alpha(1 - \alpha) M_0, \quad (15)$$

$$\text{где } K_1 = \frac{K_u (C^- A)_p}{M_0}; K_2 = K_p \frac{K_{1+} (C^- A)_p}{K_{1-} + K_p}; K_3 = K_p \frac{K_2 K_3 K_4}{K_{1-} + K_p} (CA)_p:$$

Анализ уравнения (15) и сопоставление с экспериментальными данными рис. 2а-4а приводятся ниже.

Автоускоряющийся характер кинетических кривых ААПЛ определяется только медленным иницированием. Тогда $K_3 \alpha(1 - \alpha) M_0 = 0$ и из (15) получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 e^{-K_u t} + K_2(1 - \alpha) \quad (16)$$

Сопоставление выражения (16) с кинетическими кривыми в координатах уравнения $\frac{1}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dt}$ от $\frac{e^{-K_u t}}{1 - \alpha}$ с учетом значений [31] K_u , показывает, что кинетические кривые рис. 2а-4а описываются уравнением (16) до глубин полимеризации 0,05-0,08. Более того, анализ показывает, что отклонение от линейной зависимости (в координатах $\frac{1}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dt}$ от $\frac{e^{-K_u t}}{1 - \alpha}$) приводит к 15 и более раз меньшему тепловыделению по сравнению с экспериментально наблюдаемыми (рис. 2а-4а). Поэтому можно заключить, что основной причиной автоускорения в ходе анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама является своеобразное воздействие образующегося поли- ϵ -капролактама на активные центры полимеризации. Таким образом, можно полагать, что первый член уравнения (15) существенно меньше остальных и величиной $K_1 e^{-K_u t}$ можно пренебречь, т.е.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)(K_2 + K_3 \alpha M_0). \quad (17)$$

Поэтому с экспериментальными кинетическими кривыми рис. 2а-4а можно сопоставить уравнение (17) или же его упрощенную ($K_3 \alpha M_0 \gg K_2$) форму, т.е.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_3 M_0 \alpha(1-\alpha). \quad (18)$$

Для этого уравнение (18) представим в виде:

$$\alpha = K_3 M_0 \int_0^t \alpha(1-\alpha) dt. \quad (18')$$

Как видно из рис. 7 и 8, вплоть до глубоких степеней превращения кинетические кривые полимеризации хорошо описываются выражением (18), лишь на конечных стадиях полимеризации ($\alpha=0,89 \div 0,90$ для разных опытов) наблюдается отклонение от линейной зависимости.

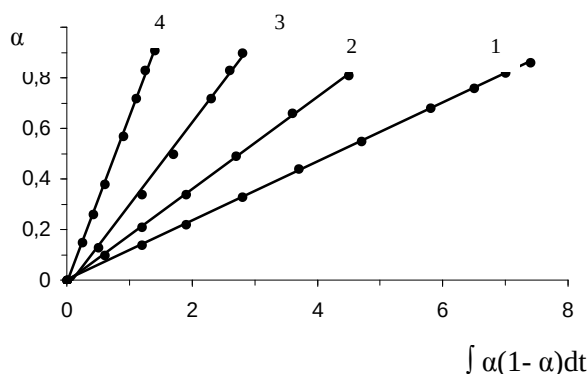


Рис. 7. Зависимость α от $\int \alpha(1-\alpha)dt$ при температурах, $^{\circ}\text{C}$: 135(1), 150(2), 160(3), 170(4), $C_0=A_0=0,091 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Нарушение линейной зависимости в конце процесса, как уже было отмечено, связано с переходом от кинетической к диффузионной области. Значения эффективных констант скорости полимеризации (K_3), определенные при разных температурах из данных рис. 8, приведены в таблице.

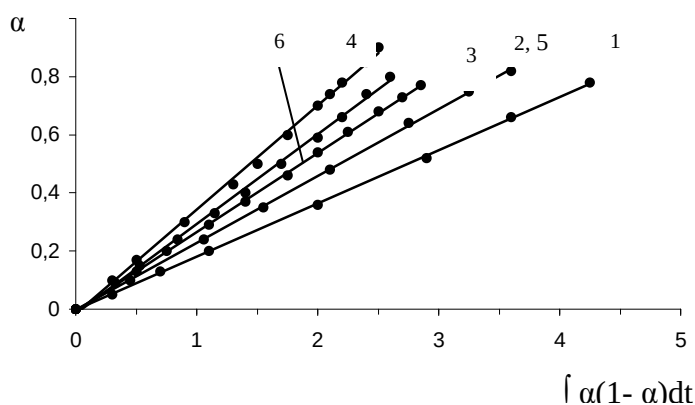


Рис. 8. Зависимость α от $\int \alpha(1-\alpha)dt$ при $C_0=1,91\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $A_0\cdot 10^2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1,91(1); 3,82(2); 5,73(3); 7,64(4), $A_0=1,91\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $C_0\cdot 10^2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 3,82(5); 5,73(6).

**Эффективные значения параметров анионной активированной
полимеризации ϵ -капролактама**

T, °C	$K \cdot 10^4$ $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	E, кДж·моль ⁻¹	$K_0 \cdot 10^{-4}$ $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$
135	2,0	66,2	5,4
150	3,1		
160	5,9		
170	11,4		

Определенное значение эффективной энергии активации (E) хорошо согласуется с данными [2, 21, 23], но отличается от значений, полученных в работах [3, 5, 6], в которых для величины энергии активации приведены значения 90, 73 и 155 кДж·моль⁻¹. Завышенные значения энергии активации для ААПЛ связаны с использованием в работах [3, 5, 6] кинетических уравнений без учета автокатализа.

Из уравнения (17) можно определить максимальную скорость и индукционный период процесса полимеризации.

Решением уравнения (17) является:

$$\alpha = \frac{C \cdot e^{M_0 K_3 t}}{1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t}} \quad (19)$$

Здесь C – постоянная интегрирования. Первая и вторая производные для α будут иметь вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{C \cdot K_3 M_0 e^{M_0 K_3 t}}{(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^2}; \quad (20)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{C(M_0 K_3)^2 e^{M_0 K_3 t} (1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^2 - 2(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t}) \cdot e^{2M_0 K_3 t} \cdot (C \cdot K_3 M_0)^2}{(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^4} \quad (21)$$

Обозначив через t_m время достижения максимальной скорости полимеризации и учитывая, что в точке перегиба вторая производная обращается в нуль, получим

$$C(M_0 K_3)^2 e^{M_0 K_3 t_m} (1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t_m})^2 - 2(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t_m}) \cdot e^{2M_0 K_3 t_m} C(K_3 M_0)^2 = 0,$$

откуда

$$C \cdot e^{M_0 K_3 t_m} = 1. \quad (22)$$

Подставляя (22) в (19) и (20), получим глубину полимеризации (α_m), при которой достигается максимальная скорость полимеризации (V_m) и соответствующее выражение для V_m .

$$\alpha_M = \alpha/t = t_M = \frac{1}{2}; V_m = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{t=t_m} = \frac{K_3 M_0}{4}. \quad (23)$$

Из первого выражения (23) следует, что независимо от начальных условий максимальная скорость полимеризации достигается при глубине превращения, равной 1/2. Действительно, как уже было сказано, точка перегиба на кинетических кривых рис. 2а-4а соответствует половине глубины превращения мономера.

Значения максимальной скорости полимеризации, рассчитанные из выражения (23), хорошо согласуются (рис. 5а) с соответствующими экспериментальными значениями, определенными из кинетических кривых рис. 2а, 3а.

Для нахождения величины индукционного периода¹ (t_u) достаточно записать уравнение касательной к кинетической кривой в точке перегиба:

$$\alpha - \frac{1}{2} = \frac{M_0 K_3}{4} (t - t_M), \quad (24)$$

где t_M – время достижения максимальной скорости полимеризации.

Из выражения (24) при $\alpha \rightarrow 0$ получим для величины индукционного периода

$$t_u = t_M - \frac{2}{M_0 K_3}. \quad (25)$$

На рис. 5б приведено сопоставление рассчитанных значений t_u с экспериментально определенными, где, как видно, также наблюдается достаточно хорошее согласие.

Таким образом, тот факт, что кинетическое уравнение (18) полностью описывает полученные экспериментальные закономерности анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, свидетельствует о том, что предложенная кинетическая схема (1)-(7) правильно отражает основные закономерности ААПЛ. При этом для количественного описания кинетики анионной активированной полимеризации лактамов может быть использовано уравнение (17) или его упрощенная форма (18).

Работа выполнена по теме "Разработка новых методов получения полимерных нанокомпозитов. Синтез и исследование их свойств", осуществляемой в рамках базового финансирования ГИУА.

¹ Индукционный период есть отрезок, отсекаемый на оси абсцисс касательной к кинетической кривой в точке ее перегиба.

**Է-ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Հ. Դ. ՊԱՐԻԿՅԱՆ, Ն. Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Իզոթերմ կալորիմետրի մեթոդով, կատալիզատորի, ակտիվատորի սկզբնական կոնցենտրացիաների, ինչպես նաև ջերմաստիճանի փոփոխման պայմաններում ուսումնասիրվել է ϵ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկան: Հայտնի մեթոդներով կատարվել է զուգահեռ ընթացող պոլիմերացման և բյուրեղացման գործընթացների կինետիկաների բաժանում: Հայտնաբերվել է, որ պոլիմերացման գործընթացի կինետիկան ունի վաղ արտահայտված ինքնաարագացող բնույթ: Կինետիկական կորերի վերլուծության հիման վրա ցույց է տրվել, որ պոլիմերացման առավելագույն արագությունները և ինդուկցիոն շրջանի արժեքները բարդ կերպով կախված են ակտիվատորի և կատալիզատորի սկզբնական կոնցենտրացիաների հարաբերությունից: Ընդ որում փոխարկման աստիճանը, որի դեպքում նկատվում է պոլիմերացման առավելագույն արագություն, կախված չէ պոլիմերացման սկզբնական պայմաններից: Պոլիմերացման առավելագույն արագություն նկատվում է $\alpha_0=0,5$ փոխարկման դեպքում:

Ցույց է տրվել, որ պոլիմերացման կինետիկական կորերի ինքնաարագացող բնույթը որոշվում է գործընթացի վրա ընթացքում առաջացող պոլի- ϵ -կապրոլակտամի ազդեցությամբ: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս ստացված կինետիկական հավասարումով նկարագրել պոլիմերացման օրինաչափությունները: Կինետիկական հավասարման վերլուծության հիման վրա ինդուկցիոն շրջանի և առավելագույն արագության համար ստացվել են արտահայտություններ: Ցույց է տրվել, որ դրանք համընկնում են փորձնական տվյալների հետ:

**THE KINETICS OF ANION-ACTIVATED POLYMERIZATION
OF E-CAPROLACTAM**

A. H. TONONYAN, H. K. PARIKYAN, N. N. KIRAKOSYAN and S. P. DAVTYAN

By the isothermal calorimetry method by variations of initial concentrations of catalyst and activator and under various initial temperatures the kinetics of ϵ -caprolactam's anion-activated polymerization has been investigated. By the methods known from literature separation of parallel going processes of polymerization and crystallization has been realized. It has been shown that the polymerization kinetics has strongly expressed autocatalytic nature. As it is evident from the analysis of polymerization kinetic curves the maximum rates of polymerization and the magnitudes of induction period complexly depend on the catalyst/activator initial concentration ratio. It has been shown that the conversion (α_M), where maximum rate is observed does not depend on initial condition of polymerization and achieves when $\alpha_M=0,5$

The kinetic equation are achieved, in the supposition, that the autocatalytic nature of polymerization is defined by the obtained poly ϵ -caprolactam's influence on the processes kinetics which satisfactorily describes all kinetic curves of polymerization.

Based on the kinetic equations analyses the expressions for maximum rate and induction period are obtained and their satisfactory agreement with experimentally obtained ones is shown.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bessel, Shortal I.B.* // M. Eupop. PolumerI., 1972, v. 8, №11, p.991.
- [2] *Rigo A., Fabbri G., Talamini G.* // I. Polym. Sci.: Polymer Letters, 1975, v. 13, p. 409.
- [3] *Grenley R.Z., Stauffer I.C., Kurz I.E.* // Macromol Chem., 1969, v.2, №6, p. 561.
- [4] *Sekiguchi H.* // Bull. Soc. Chim. France, 1960, №10, p. 1831.
- [5] *Sittler E., Šebenda Y.* // Collect. Czech. Chem. Communs., 1968, v.33, №1, p.270.
- [6] *Wittmer P., Gerrens H.* // Makromol. Chem., 1965, v.89, p. 27.
- [7] *Малкин А.Я., Фролов В.Г., Иванова А.Н., Андрианова З.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1979, т.21А, №3, с.632.
- [8] *Šebenda Y.* // J. Macromol. Sci., 1972, v. 6A, p.1145.
- [9] *Šebenda Y., Kouřil Y.* // Europ. polymer J., 1971, v.7, p.1637.
- [10] *Fiala F., Kraliček Y.* // Collect. Czech. Chem. Communs, 1975, v. 40, №4, p.1155.
- [11] *Šebenda Y., Masař B., Bukač Z.* // J. Polym. Sci.: Polym. Symposia, 1967, v.16, №1, p.339.
- [12] *Bukač Z., Šebenda Y.* // I. Polym. Sci., Polym. Symposia, 1973. v.42, №1, p.345.
- [13] *Šebenda Y., Kouřil Y.* // Europ. Polym. I. , 1972, v.8, №3, p.437.
- [14] *Wichterle O.* // Macromol. Chem.,1960, v.35, №1, p.174.
- [15] *Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Зайцев В.И.* // Депонир. ВИНТИ, 1973, №6, 197, РЖХим., 1973, 20, с.189.
- [16] *Курашев В.В.* Полиамиды / в кн. "Энциклопедия полимеров", М., Советская энциклопедия, 1974, т.2. с.736.
- [17] *Эль-Азмири М.А., Коршак В.В., Сергеев В.А.* // Высокомолекулярные соединения, 1968, т. 10А, №3, с.640.
- [18] *Karger-Kocsis J., Szafner A.* // Macromol. Chem., 1978, v. 179, №3, p.519.
- [19] *Chrzczonowicz S., Ostaszevski B.* // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim., 1964, v.12, №8, p. 521.
- [20] *Karger-Kocsis J., Kiss L.* // Makromol. Chem., 1979, v.180, №6, p.1593.
- [21] *Малкин А.Я., Иванова С.Л., Корчагина М.А.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, №10, с. 2237.
- [22] *Бегишев В.П., Болгов С.А., Малкин А.Я., Субботина Н.И., Фролов В.Г.* // Высокомолекулярные соединения, 1980, т 22Б, №2, с. 124.
- [23] *Wichterle O., Tomka Y., Šebenda Y.* // Colect. Czech. Communs. 1964, v.29, №3, p. 610.
- [24] *Топоян А.О., Davtyan D.S., Davtyan S.P.* // 3-rd International Symposium of Self Propagating High Temperature Syntesis, 1995, Wahan, China, 1995, p.107.
- [25] *Давтян Д.С., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3, с.191.
- [26] *Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с.72.
- [27] *Benson R., Cairns T.* // J. Am. Chem. Soc., 1948, v.70, №5, p.2115.
- [28] *Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т.17А, №8, с.1647.
- [29] *Волкова Т.В.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама" канд. хим. наук, М., ИНЭОС, 1982.

- [30] *Секичуги Х.* // Успехи химии, 1969, т.38, №11, с. 2075.
- [31] *Пономаренко Б.А.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, №8, с. 1670.
- [32] *Дубровский С.А., Казанский К.С.* // Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 4, с.1056.