

А.О. ТОНОЯН, М.Г. ПОГОСЯН, А.З. ВАРДЕРЕСЯН,
С.П. ДАВТЯН

КИНЕТИКА АДИАБАТИЧЕСКОЙ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ - КАПРОЛАКТАМА. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследована кинетика адиабатической анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама. На основе анализа кинетических кривых адиабатической полимеризации ϵ -капролактама предложено кинетическое уравнение для адиабатической анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, которое с достаточной точностью описывает процесс адиабатической полимеризации.

Ключевые слова: адиабатическая анионная активированная полимеризация, ϵ -капролактама.

1. Введение. Анионная активированная полимеризация лактамов (ААПЛ) открывает широкие возможности для получения конструкционных крупногабаритных изделий методами “химического формования”. Однако кажущаяся на первый взгляд простая технологическая схема “мономер-изделие” в случае ААПЛ таит в себе немалые проблемы.

Эти проблемы, с одной стороны, связаны со сложностью самого процесса полимеризации и, вследствие этого, с отсутствием соответствующего кинетического уравнения для его описания, а с другой - с саморазогревом реакционной смеси из-за экзотермической полимеризации и кристаллизации образовавшегося полимера.

Несмотря на то, что тепловой эффект полимеризации, например, в случае полимеризации ϵ -капролактама составляет всего $13,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, адиабатический разогрев мономер-полимерной смеси может достичь $90\text{...}92^\circ\text{C}$. При этом одновременно с полимеризацией протекает экзотермическая кристаллизация образующегося полимера с тепловым эффектом $25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, вносящая свой вклад в повышение температуры реакции.

Исследование кинетики ААПЛ проводилось в адиабатическом [1-6], фронтальном [7-10] и изотермическом [11-16] режимах или в условиях сканирующей калориметрии [17, 18]. Несмотря на большое количество работ, вопросы количественного описания кинетики ААПЛ до сих пор остаются дискуссионными.

Цель данной работы – получение кинетического уравнения для количественного описания процесса полимеризации на основе экспериментальных данных по анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в адиабатическом режиме. При этом к кинетическому уравнению предъявляется следующее основное требование – приемлемое описание экспериментальных данных должно обеспечиваться минимальным числом кинетических параметров для процесса анионной активированной полимеризации ϵ -

капролактама. Развитый в данной работе подход может быть использован для количественного описания процессов блочной ААПЛ и может оказаться эффективным при решении задач оптимального управления для получения крупногабаритных монолитных изделий из полиамидов по методу “химического формования”.

2. Экспериментальная часть. Очистку ε -капролактама осуществляли перегонкой в вакууме ($T_{\text{кип}}=110$ (/1тор), хранили в вакуум-шкафу, $T_{\text{пл}}=68,5...69^\circ$ (лит. данные 68-70 [19]). Катализатор-Na- ε - капролактама получали взаимодействием металлического Na с ε -капролактамом и использовали в виде 14%-го раствора соли в ε - капролактаме, запаянного в ампулы. Активатор - N-ацетил-капролактама синтезировали по методике [20] ($T_{\text{кип}}=84^\circ/2\text{тор}$). Полимеризацию (ε -капролактама проводили на адиабатической установке, описанной в работах [4, 21, 22].

3. Результаты экспериментов и их обсуждение.

3.1. Разделение процессов полимеризации и кристаллизации. В условиях аиабатической анионной активированной полимеризации ε -капролактама скорость суммарного повышения температуры реакции складывается из процессов полимеризации и кристаллизации, т. е.

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Q_n \frac{dn}{dt} + Q_{kp} \frac{dn_{kp}}{dt}, \quad (1)$$

где c, ρ - теплоемкость и плотность реакционной смеси; T - текущая температура реакционной среды; n, n_{kp} - количество образовавшегося полимера и его кристаллизованная часть; Q_n, Q_{kp} - тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации соответственно; t - время.

Начальные условия уравнения (1): $t=0, T=T_0, n=n_{kp}=0$.

В предположении, что c, ρ, Q_n, Q_{kp} не зависят от температуры и глубины превращения [23, 24], из выражения (1) после интегрирования получим

$$T - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho} n + \frac{Q_{kp}}{c\rho} n_{kp}, \quad (2)$$

где T_0 - начальная температура реакции.

Глубина превращения (α) и степень кристаллизации (η) могут быть определены через n и n_{kp} следующим образом:

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{n}{M_0}; \quad \eta = \frac{n_{kp}}{M_0}. \quad (3)$$

Здесь M_0, M - начальная и текущая концентрации мономера.

С учетом (3) выражение (2) может быть переписано в виде

$$T - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho} \alpha M_0 + \frac{Q_{kp}}{c\rho} \eta M_0. \quad (4)$$

В (4) $T=T_n+T_k$, где T_n – адиабатический разогрев за счет полимеризации, а T_k – за счет кристаллизации. Для разделенных во времени

процессов полимеризации и кристаллизации ($T_0 \geq 150^\circ\text{C}$) на участке полимеризации $\beta=0$, следовательно,

$$T = T_n - T_0 = \frac{Q_n M_0}{c_p} \alpha. \quad (4')$$

В предварительных опытах в условиях отдельного протекания полимеризации (ϵ -капролактама и кристаллизации образующегося поли(ϵ -капролактама) было показано, что зависимость (4') выполняется, и с учетом тангенса угла линейной зависимости (рис. 1) уравнение (4') может быть записано в виде $T_n - T_0 = 52\alpha$. Тогда с учетом того, что $Q_n M_0 / c_p = 52$, для теплового эффекта полимеризации получим $Q_n = 13,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Линейная зависимость в координатах уравнения (4'), с другой стороны, свидетельствует о постоянстве величины отношения Q_n/c_p в условиях отдельного протекания процессов полимеризации и кристаллизации. Предположив, что и в случае одновременного протекания полимеризации и кристаллизации величина Q_n/c_p также остается постоянной в ходе превращения, соотношение $T - T_0 = 52\alpha$ использовали для пересчета α в $T - T_0$. По методике, описанной в [4], проводили разделение кинетики процессов полимеризации и кристаллизации. С этой целью полимеризацию проводили в тонкостенных стеклянных ампулах диаметром 10мм, помещенных в адиабатической ячейке калориметра. Реакцию обрывали быстрым охлаждением полимеризующихся образцов жидким азотом. Количество поли(ϵ -капролактама) определяли гравиметрически после 6-часовой экстракции полимеров в воде, и по полученным значениям выхода полимера из выражения (3) определяли глубину полимеризации, т. е. α .

Кривая 1 на рис. 2 представляет собой суммарную кинетическую кривую повышения температуры за счет полимеризации и кристаллизации. На этом же рисунке кривая 2 – кинетика повышения температуры за счет полимеризации, определенная из соотношения $T - T_0 = 52\alpha$ с использованием данных по гравиметрии. По разности кривых 1, 2 рис. 2 получали кинетическую кривую адиабатической кристаллизации (кривая 3, рис. 2).

Сопоставление выражения (4) с кинетическими кривыми рис. 2 показывает, что в координатах $(T - T_0)/\alpha M_0$ от η/α (4) линейная зависимость выполняется (рис. 3). При этом величины η и α из кинетических кривых 2, 3 рис. 2 определяются следующим образом:

¹ При начальных температурах $T < 150^\circ\text{C}$ в адиабатических условиях полимеризация ϵ -капролактама и кристаллизация поли(ϵ -капролактама) протекают параллельно, а при $T \geq 150^\circ\text{C}$ – последовательно [1,2].

$$\alpha = \frac{T_n - T_0}{T_n^\infty - T_0}, \quad \eta = \frac{T_{kp} - T_0}{\frac{Q_n}{Q_{kp}}(T_n^\infty - T_0)},$$

где T_n , T_{kp} - текущие температуры полимеризации и кристаллизации; T_n^∞ - конечная температура адиабатического разогрева за счет полимеризации.

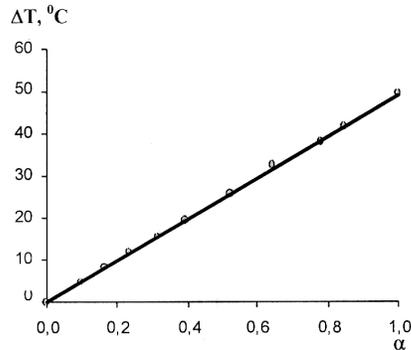


Рис. 1. Зависимость ΔT_n от глубины превращения при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, $T_0=150^\circ\text{C}$; начальные концентрации катализатора (C_0) и активатора (A_0): $C_0=A_0=3,35 \times 10^{-2}$ моль·л⁻¹, $M_0=9,543$ моль·л⁻¹

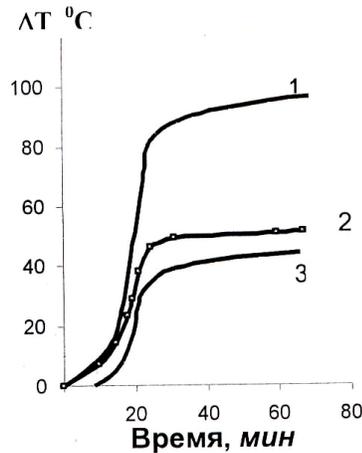


Рис. 2. Кинетика повышения адиабатической температуры при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама: 1 – суммарное повышение, 2 – за счет полимеризации, 3 – за счет кристаллизации. $T_0=125^\circ\text{C}$, $C_0=A_0=3,35 \times 10^{-2}$ моль·л⁻¹

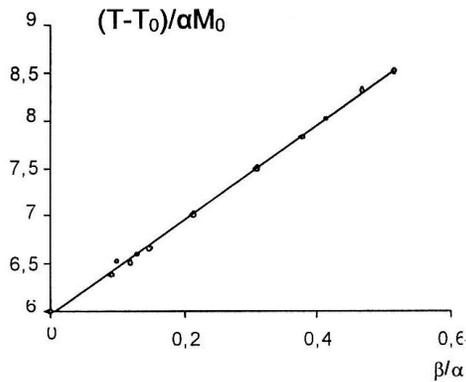


Рис. 3. Зависимость, полученная в координатах уравнения (4). Условия полимеризации те же, что и на рис. 2

Линейная зависимость на рис. 3 подтверждает справедливость допущения о постоянстве величины Q_p/c_p в условиях параллельного протекания процессов полимеризации и кристаллизации, причем значения Q_p , определенные из рис. 1 и 3, совпадают. Величина теплового эффекта $Q_{кр}$, определенного из рис. 3, составляет $25,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3.2. Кинетика полимеризации и кристаллизации. Количественное описание кинетики полимеризации. В соответствии с описанной методикой было проведено разделение суммарного повышения температуры на полимеризационную и кристаллизационную составляющие при варьировании начальных условий полимеризации (рис. 4 и 5).

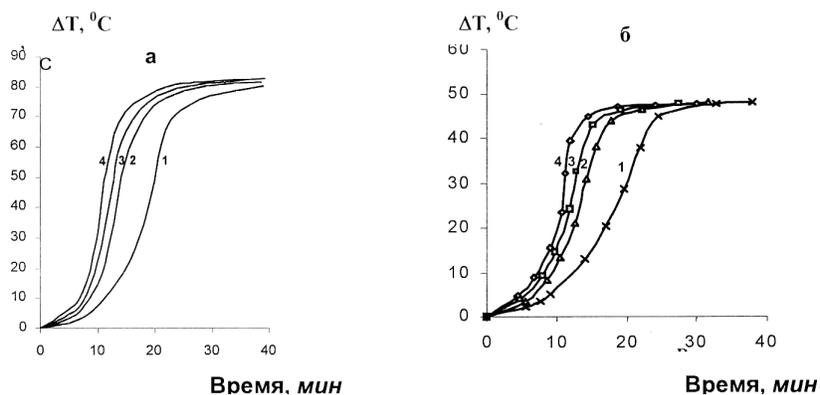


Рис. 4. Кинетические кривые повышения суммарной температуры (а) за счет полимеризации, кристаллизации и кинетика полимеризации (б); $T_0=125^\circ\text{C}$; $C_0=3,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $A_0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 1-3,35; 2-4,78; 3-5,74; 4-6,70

Закономерности кинетики адиабатической полимеризации (-капроактама полностью идентичны закономерностям, полученным нами в изотермических условиях [25]. Поэтому можно полагать, что кинетическое уравнение [25], полученное нами для описания кинетики изотермической полимеризации, может быть использовано и для количественного описания адиабатической полимеризации (-капролактама).

В [25] для описания кинетики изотермической полимеризации нами было получено следующее уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(1-\alpha) + k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \alpha \cdot (1-\alpha)M_0, \quad (5)$$

где $k_1 = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$, $k_2 = k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$ - константы скоростей некаталитического и каталитического превращений.

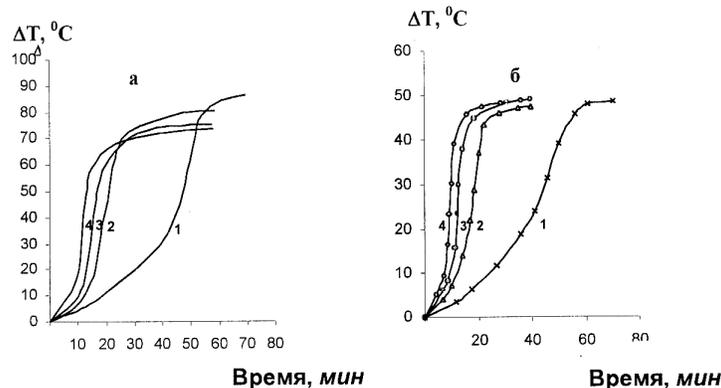


Рис. 5. Кинетические кривые повышения суммарной температуры (а) за счет полимеризации, кристаллизации и кинетика полимеризации (б);
 $A_0=C_0=3,35 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; $T_0, ^\circ\text{C}$: 1-110, 2-125, 3-135, 4-140

Поскольку $K_2 \gg K_1$, то, пренебрегая первым членом, уравнение может быть переписано в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot M_0. \quad (6)$$

Таким образом, с экспериментальными данными адиабатической полимеризации ϵ -капролактама может быть сопоставлено уравнение (5) или его упрощенная форма (6). Выражение (6) удобнее представить в виде

$$\lg \frac{d\alpha/dt}{\alpha(1-\alpha)} = \lg k_{20} \cdot M_0 - \frac{E_2}{RT}. \quad (6')$$

Рис. 6 является графической иллюстрацией сопоставления уравнения (6) с данными адиабатической термометрии (рис. 4 и 5). Как видно из рисунка, в исследуемом диапазоне изменения начальных температур и концентрации активатора анионная активированная полимеризация ϵ -капролактама удовлетворительно описывается уравнением (6').

Значения эффективной энергии активации (E_2) и предэкспоненциального множителя (K_{20}), рассчитанные из данных рис. 6, составляют, соответственно, 65,5 кДж·моль⁻¹ и $6,9 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹ с⁻¹. Уравнением (6') удовлетворительно описываются также и данные [5], полученные в условиях теплообмена с окружающей средой.

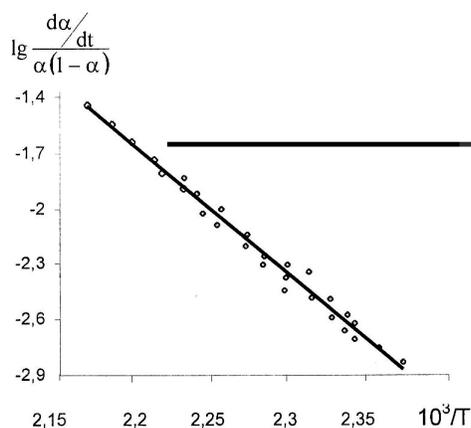


Рис. 6. Линейная зависимость, полученная в координатах уравнения (6),
 □ - данные работы [5]

Полученное значение энергии активации хорошо согласуется с данными [12-14], но существенно отличается от значений, полученных в работах [3, 5, 24]. Здесь дело в том, что, в частности, в работе [23] предлагается формально-кинетическое уравнение типа

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (7)$$

без учета автокатализа. Анализ уравнения (7) и сопоставление его с кинетическими кривыми (рис. 4б, 5б) адиабатической полимеризации ϵ - капролактама, а также с данными [3, 5] показывает, что при значениях $n=1, 2, 3$ расхождение экспериментальных и теоретических кривых составляет более 30%. При этом не наблюдается качественное согласие одной из основных характеристик процесса адиабатической полимеризации – время достижения максимальной скорости реакции, т.е. сходимости точек перегиба экспериментальных и теоретических кривых.

Необходимо также отметить, что уравнение типа (7) было использовано и для описания кинетики адиабатической анионной активированной полимеризации ω - додекалактама в блоке [23]. Анализ этих результатов показывает, что и в данном случае в области максимальной скорости уравнение (7) расходится с экспериментом. Кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ - капролактама и ω - додекалактама [23] удовлетворительно описываются уравнением (6). При этом определенные значения энергии активации составляют 65-67 кДж·моль⁻¹, 50-52 кДж·моль⁻¹, соответственно, для ϵ - капролактама и ω - додекалактама.

Таким образом, результаты данной работы и анализ литературных данных показывают, что кинетика адиабатической анионной активированной полимеризации лактамов количественно может быть описана уравнением (5) или его упрощенной формой (6).

Необходимо также добавить, что при решении различных технологических задач, связанных с получением монолитных бездефектных изделий из полиамидов по методу “химического формования”, необходимо количественное описание процессов экзотермической кристаллизации в ходе полимеризации, что является предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена по теме “Разработка новых методов получения полимерных нанокмозитов, синтез и исследование их свойств”, осуществляемой в рамках целевого финансирования Министерства образования и науки РА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wittmer P., Gerrens H.** // Makromol. Chem.- 1965. -Т. 89. - С. 27.
2. **Wichterle O., Tomka J., Šebenda J.** // Collect. Czech. Chem. Commun.-1964. - Т. 29, N 3. - P. 6110.
3. **Malkin A.J., Ivanova S.L., Frolov V.G., Ivanova A.N., Andrianova Z.S.** // Sbornik prednasek “Polyamidy-78”, CSVRS, 1978.- P. 66.
4. **Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Курашев В.В., Волкова Т.В., Котельникова В.А., Шлейфман Р.Б.** // Высокомолек. соед. - 1979.- Т. 21А, N 9. - С. 1960.
5. **Малкин А.Я., Фролов В.Г., Иванова А.И., Андрианова З.С.** // Высокомолек. соед. – 1979. - Т. 21А, N 3. - С. 632.
6. **Малкин А.Я., Иванова А.И., Иванова С.Л., Андриасова З.С.** // Инж. физ. журн. – 1978. -Т. 34, N 4. - С. 636.
7. **Вольперг В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П., Бегишев В.П.** // Физика горения и взрыва. - 1985. - N 4. - С. 46.
8. **Wittner P., Gerrens G.** Makromolek. Chem. - 1965. - V. 27. - P. 89.
9. **Wichterle O., Tomka J., Šebenda J.** Collect. Czechosl. Chem. Commun. - 1964. - N 29. - P. 610.
10. **Tomka J., Šebenda J., Wichterle O.** Collect. Czechosl. Chem. Commun. - 1966. - N 31. - P. 4341.
11. **Rigo A., Fabbri G., Talamini G.** // J.Polym.Sci.: Polymer Letters. - 1975. -V.13. - P.409.
12. **Greenly R.Z., Stauffer J.C., Kurz J.E.** // Macromolecules. - 1969. - V.2, N 6. - P. 561.
13. **Sittler E., Šebenda J.**// Collect. Chech. Chem. Commun. - 1968. - V.33, N 1. - P.270.
14. **Бегишев В.П., Боглов С.А., Малкин А.Я., Субботина Н.И., Фролов В.Г.** // Высокомолек. соед. - 1980. - Т. 22Б, N 2. - С. 124.
15. **Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Волкова Т.В., Курашев В.В., Станкевич И.В.** // Acta Polymerica. - 1981. - V.32, Heft 1. - P.31.
16. **Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Иванов М.П., Курашев В.В., Даниловская Л.Б., Давтян С.П., Коршак В.В.** // Докл. АН СССР. - 1981. - Т.260, N 6. - С.1379.
17. **Kargar-Kocsis J., Stafner A.** // Macromol. Chem. - 1978. - V.179, N 3. - P.519.
18. **Kargar-Kocsis J., Kiss L.** // Macromol. Chem. - 1979. - V.180, N 6. - P.1593.
19. **Fabbri G., Talamini G.** // J.Polym.Sci.: Polymer Letters Ed. - 1975. - V.13. - P.469.
20. **Benson R., Cairns T.** // J.Am.Chem.Soc. - 1948. - V.70, N 5. - P. 2115.
21. **Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.** // Высокомолек. соед. - 1973. - Т.15А, N 8. - С. 1847.
22. **Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.** // Высокомолек. соед. - 1974. - Т.16А, N 3. - С. 611.
23. **Малкин А.Я., Иванова С.Л., Карчагина М.А.** // Высокомолек. соед. - 1977. - Т. А19, N 10. - С. 2224.

24. Мержанов А.Г., Абрамов В.Г., Абрамова Л.Т. // Ж. Физической химии. - 1967. - Т.41, N.1. - С. 179.
25. Тоноян А.О., Парикян Э.К., Киракосян Н.Н., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении. - 2006 (в печати)

ГИУА. Материал поступил в редакцию 25.06.2005.

Ա.Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ, Մ.Հ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Ա. Զ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ,
Ս.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

ԱԴԻԱԲԱՏ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ϵ -ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ուսումնասիրվել է ադիաբատ պայմաններում ϵ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկան: ϵ -կապրոլակտամի ադիաբատ պոլիմերացման կինետիկական կորերի վերլուծության հիման վրա առաջարկվում է ադիաբատ պայմաններում ϵ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկական հավասարում: Ցույց է տրվում, որ ներկայացված հավասարումը բավարար ճշտությամբ նկարագրում է ադիաբատ պայմաններում ընթացող պոլիմերացման գործընթացը:

Առանցքային բառեր. ադիաբատ անիոնային ակտիվացված պոլիմերացում, ϵ -կապրոլակտամ, կինետիկական հավասարում:

A. O. TONOYAN, M.H. POGHOSYAN, A. Z. VARDERESYAN,
S. P. DAVTYAN

KINETICS OF ADIABATIC ANION ACTIVATED POLYMERIZATION OF
 ϵ -CAPROLACTAM

Kinetics of adiabatic anion activated polymerization of ϵ -caprolactam has been investigated. On the analysis of ϵ -caprolactam's adiabatic polymerization kinetic curves the kinetic equation of this process has been suggested. It has been shown that the obtained equation describes the process of adiabatic polymerization with the sufficient accuracy.

Keywords: adiabatic anion activated polymerization, ϵ -caprolactam.