

А.О. ТОНОЯН, М.Г. ПОГОСЯН, А.Г. САРГСЯН,
КРИСТОФ ШИК, С.П. ДАВТЯН

О КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследована кинетика кристаллизации поли- ϵ -капролактама в условиях неизотермической полимеризации ϵ -капролактама. Проведен краткий анализ некоторых теоретических моделей по кристаллизации полимеров. На основе экспериментальных данных предложена модель кристаллизации, количественно описывающая процесс кристаллизации в ходе анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама.

Ключевые слова: кристаллизация, неизотермическая полимеризация, ϵ -капролактамы, поли- ϵ -капролактамы.

Введение. Описание кинетики неизотермической кристаллизации как в ходе полимеризации, так и при охлаждении из расплавов представляет не только научный, но и практический интерес. Это связано в основном с определением тепловых режимов получения реальных бездефектных изделий из кристаллизующихся полимеров по методу химического формования.

Большинство работ по кинетике кристаллизации полимеров относятся к процессам, протекающим в изотермических условиях [1-3], и описываются уравнением Авраами. Существующие подходы решения вопроса, основанные на уравнении Авраами и различных вариантах его обобщения применительно к неизотермическим условиям протекания процесса [4-6], не обеспечивают адекватности предложенных моделей. Разработка новых подходов для описания неизотермической кристаллизации [7], или же совершенствование существующих [8], как правило, приводит к значительному усложнению и, вследствие этого, возникновению серьезных трудностей при использовании численных методов решения подобного класса задач. Цель данной работы - краткий анализ некоторых теоретических моделей по кристаллизации полимеров в неизотермических условиях и количественное описание кинетики кристаллизации поли- ϵ -капролактама, образовавшегося в ходе анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в адиабатическом режиме.

1. О некоторых моделях неизотермической кристаллизации полимеров. В работе [9] для описания кинетики неизотермической кристаллизации использовано уравнение Авраами

$$P = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где P - степень кристаллизации; t - время; k и n - постоянные, в значениях которых заложена основная информация по механизмам зародышеобразования и кристаллизации.

Поскольку уравнение Авраами применимо для описания процессов кристаллизации лишь в изотермических условиях, то в [9] неизотермическая кристаллизация полимеров представлена через совокупность изотермических процессов, протекающих при различных температурах.

Подобная модель описания процесса кристаллизации, очевидно, подразумевает наличие спектра значений параметров k , n для различных температур, т. е. k_i , n_i ($i=0,1,2, \dots$). Более того, авторы [9] не указывают, как задавались температурные зависимости этих параметров, определяющих, в конечном итоге, степень кристалличности данного полимера. Важным является также вопрос минимального числа значений параметров k_i , n_i , посредством которых с необходимой точностью может быть описана как кинетика кристаллизации, так и степень ее завершенности. Рассмотренная модель по ряду отмеченных причин не пригодна для описания реальных процессов неизотермической кристаллизации.

В работе [10], в предположении, что скорости индивидуальных процессов зародышеобразования и кристаллизации изменяются исключительно от температуры, а также учитывая, что зародыши в реакционной массе распределены по закону случая, образуются и растут без взаимодействия между собой, рассмотрена кинетика адиабатической кристаллизации.

С использованием ряда теоретических результатов [11-14], полученных в условиях изотермической кристаллизации, а также собственных экспериментальных данных [15-17] по неизотермической полимеризации поли- ε -капролактама, авторы [10] для адиабатического подъема температуры за счет кристаллизации получили уравнение, описывающее кинетику кристаллизации поли- ε -капролактама

Несмотря на то, что в рассмотренной работе [10] учитываются процессы зародышеобразования, первичной и вторичной кристаллизации, при использовании предложенного уравнения для решения реальных технологических задач оптимального управления могут возникнуть принципиальные трудности. Дело в том, что экспериментальное определение большого числа термодинамических кинетических и других констант для различных полимеризационно-кристаллизационных сред сопряжено со значительными методическими трудностями. Кроме того, наличие большого числа параметров в уравнении кристаллизации и его использование в задачах оптимального управления имеет свои особенности. В этом случае могут возникнуть серьезные математические трудности. Возможно поэтому в работах [18-20] осуществлен макрокинетический подход для получения более простого уравнения кинетики кристаллизации поли- ε -капролактама с существенно меньшим содержанием различных констант.

В [18] предполагается, что суммарная скорость $(d\eta/dt)$ кристаллизации определяется соотношениями скоростей трех процессов: зародышеобразования, изменения объема свободно растущего кристалла, а также взаимного подавления роста кристаллов. Тогда, принимая, что скорость кристаллизации определяется единовременной реализацией указанных трех событий, авторы [18] приходят к уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = K(T)(1 + \eta_{a0})[\eta_p(T) - \eta], \quad (2)$$

где константа $K(T)$ в развернутом виде представляется как [20]

$$K(T) = K_0 \exp\left[-(E/RT) - (\phi T_{пл})(T_{пл} - T)\right], \quad (3)$$

$T_{пл}$ - равновесная температура плавления; R - газовая постоянная; K_0 , E - предэкспоненциальный множитель, энергия активации процесса кристаллизации; ϕ - константа.

Уравнение (2) сопоставляется с двумя сериями экспериментов. В первом случае эксперимент соответствует произвольному охлаждению образцов в виде пластин от 205°C до температур 120, 140, 160 и 180°C соответственно [20]. При этом термометрически измеряется изменение температуры в двух точках по толщине пластины. Во второй серии испытуемый образец разогревается до 260°C, и после установления однородного распределения температуры по объему образец охлаждается с заранее заданной скоростью (2, 4, 8 и 16 град·мин⁻¹) до 100°C [19].

Необходимо отметить, что в экспериментах первой серии первичный материал отражает суммарный процесс охлаждения и кристаллизации, а во второй - представляет собой зависимость скорости тепловыделения от температуры за счет кристаллизации. Предполагается, что скорость тепловыделения пропорциональна скорости кристаллизации.

В каждой серии половина эксперимента использовалась для решения обратной кинетической задачи, а вторая половина - для прямой задачи. Обратная задача решалась по методу, описанному в [21]. В качестве значения температур стеклования [22] ($T_{см}=60^\circ\text{C}$) и равновесного плавления использовались данные [23]. При этом температурная зависимость $\eta_p(T)$ задавалась массивом по данным работы [23].

В результате численного решения обратной кинетической задачи авторы [19,20] получили следующие значения констант, входящих в уравнение (2) и (3): $E=36,93 \text{ кДж·моль}^{-1}$, $\phi = 225,79 \text{ К}$, $K_0=1,028 \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$, $a_0=42$, $\Delta H=39,1 \text{ кал·г}^{-1}$. Полученные значения были использованы для решения прямой кинетической задачи, результаты которой сопоставлены с экспериментальными данными.

Несмотря на положительные результаты [19,20] и их применение в ряде работ [24-27], можно сразу же отметить, что уравнение (2) не может быть использовано для описания кинетики кристаллизации поликапроамида, протекающей непосредственно в условиях неизотермической полимеризации. Дело в том, что при параллельном протекании процессов полимеризации и кристаллизации уравнение (2) приводит к высоким скоростям кристаллизации по сравнению с экспериментально наблюдаемыми. Подобная ситуация связана с тем, что в самом начале полимеризации скорость кристаллизации должна быть нулевой, поскольку в реакционной смеси еще полимер не образован. Между тем по уравнению (2) начальная скорость кристаллизации при $t=0$ соответствует $(d\eta/dt)_{t=0} = K(T_0)\eta_p(T_0)$, что противоречит простым физическим представлениям. Кроме того, равновесная степень кристалличности, т.е. $\eta_p(T_0)$, достигается лишь при полном превращении мономера в полимер. А при глубинах превращений (α) $\alpha \leq 1$ скорость кристаллизации

должна быть пропорциональна не $\eta_p(T) - \eta$, а в этом множителе уравнения (2) необходимо учитывать реальное количество образовавшегося полимера, лишь небольшая доля которого превращается в кристаллический полимер. Поэтому реальнее предположить, что для описания кинетики кристаллизации полимера, протекающей непосредственно в процессе полимеризации, величина $\eta_p(T_0)$ должна быть пропорциональна глубине превращения, т.е. множитель $\eta_p(T) - \eta$ в уравнении (2) должен быть заменен $[\alpha\eta_p(T) - \eta]$. С учетом этого уравнение (2) может быть модифицировано к виду

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right) = K(T)(1 + \eta_{a0})[\alpha\eta_p(T) - \eta]. \quad (4)$$

Как уже было отмечено, зависимость η_p от температуры для поли-(-капролактама экспериментально исследована в работе [23]. Эти данные достаточно хорошо описываются выражением [28]

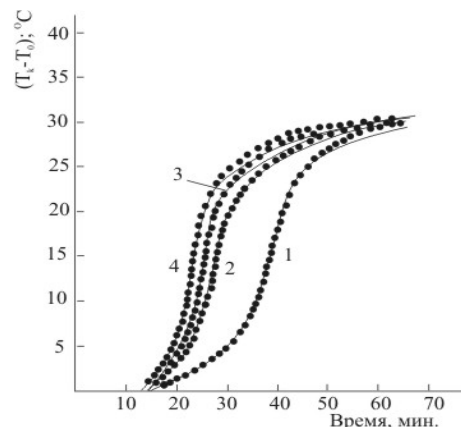
$$\eta_p(T) = 0,52 \left[1 - (T / T_{пл})^4 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Начальными условиями для уравнения (4) являются:

$$T = 0; \eta = 0; \alpha = 0; T = T_0. \quad (6)$$

Как видно из (4), в отличие от (2), начальная скорость кристаллизации равна нулю.

2. Кинетика кристаллизации в ходе анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ - капролактама¹ и ее описание. Кинетические кривые повышения температуры за счет экзотермической кристаллизации поли- ϵ - капролактама в ходе полимеризации представлены на рис.1 и 2.



На кинетических кривых рис. 1,2 обращает на себя внимание тот факт, что кристаллизация начинается не в самом начале полимеризации. При этом время начала кристаллизации практически не зависит от концентрации активатора. Увеличение начальной концентрации активатора (рис.1, кр.1-4) практически не влияет на предельную степень кристалличности, приводит к повышению текущих скоростей кристаллизации.

Рис.1. Кинетические кривые кристаллизации поли - ϵ - капролактама в ходе адиабатической полимеризации ϵ - капролактама. $T_0=125^\circ\text{C}$; $C_0=3.35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $A_0 \cdot 10^{-2}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 3,35(1); 4,78(2); 5,74(3); 6,70(4). Сплошные линии - эксперимент, точки - рассчитаны по уравнению (4) с учетом (5)

¹ Методика эксперимента подробно описана в работе [27].

Предельная степень кристалличности достаточно сильно зависит от начальной температуры реакции (рис.2, кр. 1-4). Здесь интересно то, что с повышением начальной температуры до 135⁰С (рис.2, кр. 1-3) скорость кристаллизации растет, а дальнейшее повышение приводит к ее уменьшению (рис.2, кр. 4). Наблюдаемая инверсия скоростей кристаллизации в интервале начальных температур 135...140⁰С связана с влиянием температуры на скорости полимеризации и кристаллизации. Так, если с повышением начальной температуры скорость полимеризации растет по обычной аррениусовской зависимости, то скорость кристаллизации определяется конкурирующим действием двух факторов - влиянием температуры на константу скорости кристаллизации и на равновесную степень кристалличности, т.е. на $\eta_p(T)$. В условиях адиабатической полимеризации (-капролактама при начальных температурах 135⁰С и выше определяющей становится величина $\alpha\eta_p(T)$, поэтому скорость кристаллизации замедляется.

По-видимому, конкурирующим действием указанных факторов можно объяснить тот факт, что при адиабатической полимеризации ϵ -капролактама до начальных температур <150⁰С полимеризация и кристаллизация идут параллельно, а при $\geq 150^0\text{C}$ скорость кристаллизации замедляется настолько, что лишь после полного завершения полимеризации начинается кристаллизация образовавшегося полимера.

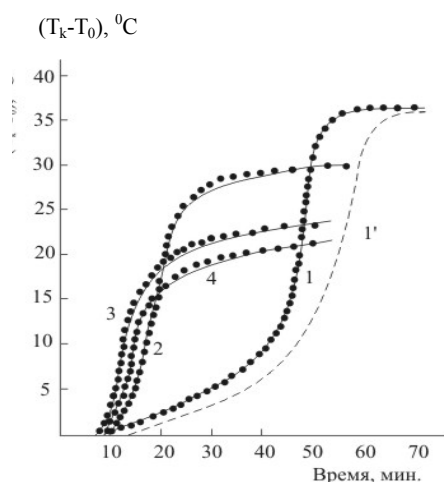


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации поли- ϵ -капролактама, образовавшегося в ходе адиабатической полимеризации ϵ -капролактама. $C_0=A_0=3,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} T_0$,
⁰С :110(1); 125(2); 135(3); 140(4). Сплошные линии -эксперимент, точки - рассчитаны по уравнению (4) с учетом (5)

Для всех кинетических кривых рис.1,2 характерно достаточно интенсивное повышение температуры, а на конечных стадиях кристаллизации - их замедление. Подобный характер изменения кинетических кривых кристаллизации может быть объяснен интенсивной первичной кристаллизацией поли- ϵ -капролактама, приводящей к образованию рыхлых сферолитных структур, и последующей вторичной кристаллизацией, когда медленная докристаллизация

полимера сопровождается уплотнением рыхлых структур до мелкосферолитных образований, типичных для кристаллического поли-ε-капролактама.

Таким образом, полученные кинетические закономерности кристаллизации поли-ε-капролактама необходимо сопоставить с уравнением (4) с учетом выражений (3), (5) и начальных условий (6). Для этого величины, входящие в уравнение (4), необходимо выразить через адиабатическое повышение температуры как за счет полимеризации (T_n), так и кристаллизации (T_k) (рис.1,2).

В работе [27] нами было показано, что в условиях адиабатической анионной активированной полимеризации ε-капролактама величины α и β могут быть выражены текущими температурами полимеризации и кристаллизации следующим образом:

$$\alpha = \frac{T_n - T_0}{T_n^\infty - T_0}, \quad \eta = \frac{T_k - T_0}{\frac{q_\beta}{q_\infty} (T_n^\infty - T_0)}, \quad (7)$$

где T_0 - начальная температура реакции; T_n^∞ - предельная температура адиабатического разогрева за счет полимеризации, рассчитанная на полное превращение мономера в полимер; q_∞ , q_β - тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации.

Уравнение (4) с учетом (5)-(7) интегрировалось численно с использованием значений параметров (E , ϕ , K_0 , a_0 , $T_{пл}$, η_p , T), полученных в работах [19,20]. В качестве массива значений $T_{пл}$ (следовательно, и T) задавались экспериментальные данные по адиабатической анионной активированной полимеризации ε-капролактама [27].

Сравнение результатов численного счета с кинетическими кривыми рис.1,2 показало, что теоретические кривые по кинетике повышения температуры за счет кристаллизации отстают от экспериментальных. В качестве примера на рис. 2 (кр. 1) пунктирной линией представлена расчетная кинетическая кривая. Наблюдаемое различие между экспериментальными и теоретическими данными может быть результатом недостоверных значений отношения q_β / q_∞ и величины a_0 , полученных в работах [19,20]. Действительно, по разным данным [15-20,28] отношение q_β / q_∞ меняется от 1,3 до 1,8, и, кроме этого, как видно из кинетических кривых рис. 1, скорость кристаллизации зависит от начальных концентраций активатора и катализатора. Поэтому естественно предположить, что величина a_0 , являющаяся мерой интенсивности автоускорения процесса кристаллизации, зависит от их концентрации. С этой целью при значении $q_\beta / q_\infty = 1,79$ и заданных начальных условиях проводился численный анализ для определения значений параметра a_0 , при которых теоретические кривые максимально соответствуют экспериментальным. На основе результатов численного анализа было показано, что при $a_0 = 37(1 + 10^4 A_0 C_0)$ теоретические кривые кристаллизации достаточно хорошо согласуются с экспериментом. На рис. 1,2 теоретические результаты представлены в виде точек. На конечных стадиях

кристаллизации некоторое расхождение теоретических и экспериментальных кривых связано с тем, что в уравнении (4) не учтен процесс вторичной кристаллизации.

Таким образом, исходя из того, что в анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама кинетика кристаллизации образовавшегося полимера удовлетворительно описывается уравнением (4), можно утверждать, что в этом уравнении учтены основные положения процесса кристаллизации. Уравнение может быть использовано для решения различных задач по макрокинетике полимеризации.

В заключение можно предположить, что поскольку в ходе анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама кинетика кристаллизации образовавшегося полимера удовлетворительно описывается уравнением (4), то описанный в данной работе подход и уравнение (4) могут быть использованы для количественного описания кинетики как изотермической, так и неізотермической кристаллизации других систем.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Avrami M.** Kinetics of phase change. 1. General Theory // J. Chem. Phys.-1939.-N7.-P.1103.
2. **Манделькерн Л.** Кристаллизация полимеров/ Под. ред. С. Я. Френкея.-М.: Химия, 1966.-224 с.
3. **Вундерлих Б.** Физика макромолекул. Т.2.-М.: Мир, 1979.- 173 с.
4. **Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г.** и др. // Высокомолек.соед.-1975.-Т.17Б, N1.-С. 31.
5. **Nakamura K., Katagama K., Amano T.** // J. Appl.Polymer Sci.-1973.-V.17,N4.-P. 1031.
6. **Бегитшев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я.** и др. // Высокомолек. соед. - 1979.-Т.21Б, N9.-С. 714.
7. **Рейн Д. М., Бедер Л. М., Баранов В. Г., Чеголя А. С.** // Докл. АН СССР.- 1980.-Т. 255, N6.-С. 1422.
8. **Muzzy I.D., Bright D. G., Hogos G. H.** // Polymer Eng-ng Sci.- 1978.-V.18, N6.-P. 437.
9. **Зеленов Ю. В., Кошелев А. В.** // Высокомолек. соед.-1982.-Т.21Б, N9.-С. 557.
10. **Tomka I., Sebenda I.** // Collection Szechoslov, Chem. Communs.-1967.-V. 32.-P. 2779.
11. **Gornick F., Mandelkern L.** // J. Appl. Phys.-1962.-V.33, N3.- P. 907.
12. **Hoffman I. D., Weeks I. I.** // J. Chem. Phys.-1962.-V.37, N8. - P. 1723.
13. **Marx P., Smith C. W., Worthington A. E., M. Dole** // J. Chem. Phys.-1955.- V.59, N10.- P. 1015.
14. **Hoshino S., Meinecke E., Powers I., Stein R. S., Newman S.** // J. Polymer Sci.-1965.-V.3A, N9.-P. 3041.
15. **Wichterle O., Tomka I., Sebenda I.** // Collection Szechoslov, Chem. Communs.-1964.-V. 29, N3.-P. 610.
16. **Tomka I., Sebenda I., Wicherle O.** // Collection Szechoslov, Communs.-1966.-V. 31, N9.-P. 4341.
17. **Sebena I., Pelzbauer Z., Tomka I.** // Collection Szechoslov, Communs.-1963.-V. 28, N2.-P. 310.
18. **Бегитшев В. П., Кипин И. А., Малкин А. Я.** // Высокомолек. соед.-1982.-Т.245, N9.-С. 656.

19. Бегишев Б. П., Кипин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. Я. // Высокомолек. соедин.-1983.-Т.25Б, N5.-С. 343.
20. Бегишев Б. П., Кипин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. Я. // Высокомолек. соедин.-1983.-Т.25А, N5.-С. 343.
21. Малкин А. Я., Иванова С. Л. // Высокомолек. соедин.-1977.-Т.19А, N10.-С. 2237.
22. Привалко В. П. Структурные особенности полимеров.-Киев: Наукова думка, 1978.- 32 с.
23. Kubota N., Nowell Y. B. // J. Appl. Polymer Sci.-1975.-V.19, N6.-P. 1521.
24. Вольперт В. А., Меграбова И. Н., Давтян С. П., Бегишев В. П. // Физика горения и взрыва.-1985.-N4.-С. 46.
25. Тоноян А. О., Давтян С. П. // Хим. Журнал Армении.-1996.-Т.49, N4.-С. 92.
26. Давтян С. П. // Хим. Журнал Армении.-1999.-Т. 52, N3.-С. 72.
27. Тоноян А. О., Парикян Э. К., Вардересян А. З., Гевондян Р. В., Давтян С. П. Кинетика адиабатической анионной активированной полимеризации (-капролактама. Описание процесса полимеризации // Известия НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 2006. - Т. 59, N1. – С. 44.
28. Беязева Н. А., Клычников Л. В., Давтян С. П., Худяев С. И. // Тезисы III Всесоюзной конференции по нелинейной теории упругости.- Сыктывкар, 1987.- С. 51-53.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 25.06.2005.

**Ա. Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ, Մ.Գ.ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
ՔՐԻՍՏՈՖ ՇԻԿ, Ս. Պ. ԴԱՎԻԹՅԱՆ**

ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԻՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ուսումնասիրված է պոլի -ε- կապրոլակտամի բյուրեղացման կինետիկան ε - կապրոլակտամի ոչ իզոթերմիկ պոլիմերացման պայմաններում: Իրականացված է պոլիմերների բյուրեղացման որոշ տեսական մոդելների կարճ վերլուծություն: Փորձական տվյալների հիման վրա առաջարկվել է բյուրեղացման մոդել, որը քանակապես նկարագրում է ε- կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված ադիաբատիկ պոլիմերացման ընթացքում առաջացած պոլի -ε- կապրոլակտամի բյուրեղացման պրոցեսը:

Առանցքային բառեր. բյուրեղացում, ոչ իզոթերմիկ պոլիմերացում, ε- կապրոլակտամ, պոլի - ε - կապրոլակտամ:

**A.H. TONoyAN, M.G.POGHOSYAN, A.G.SARGSYAN, CHRISTOPH SCHICK,
S. P. DAVTYAN
CRYSTALLIZATION KINETICS IN THE NONISOTHERMIC POLYMERIZATION**

Poly-ε-kaprolactam's crystallization kinetics in the nonisothermal polymerization regimes has been investigated .The brief analysis of some theoretical models of polymer crystallization is given. Based on the obtained experimental result the model of crystallization quantitatively describing the crystallization process of poly-ε-kaprolactam obtained by the anion - activated adiabatic polymerization has been proposed.

Keywords: crystallization, nonisothermal polymerization, ε-kaprolactam, poly-ε-kaprolactam.