

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:547.466

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАПРОЛАКТАМА

*Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н.
Андранинова З. С.*

На примере анионной активированной полимеризации капролактама показана возможность нахождения кинетической функции $f(\eta)$ и кинетических констант теплокинетической модели путем решения обратной задачи с использованием экспериментальных данных по изменению температуры процесса неизотермической полимеризации в блоке. Использование обратного метода позволило установить автокатализический характер анионной полимеризации капролактама.

Несмотря на то, что анионная активированная полимеризация лактамов, и в частности капролактама, была описана довольно давно [1], вплоть до настоящего времени продолжается обсуждение механизма основных происходящих при этом реакций и кинетики процесса полимеризации [2]. Такой интерес не случаен и обусловлен как специфическими физико-химическими аспектами этой реакции, так и перспективами использования анионной активированной полимеризации в блоке для решения различных технологических задач.

Выявление закономерностей такой полимеризации в блоке связано с необходимостью описания макрокинетики этого процесса, чтобы выявить роль определяющих факторов и разработать расчетную схему для оценки характера протекания анионной активированной полимеризации лактамов в крупных блоках, характерные размеры которых достигают метра.

Между тем имеющиеся по этому вопросу литературные данные крайне противоречивы. В сущности сведения для наиболее исследованного мономера — капролактама можно разделить на две группы. В работах [3–6], выполненных ампульным методом с измерением скорости реакции при каждой температуре в изотермических условиях, получали энергию активации E реакции полимеризации в диапазоне 16–22 ккал/моль, а порядок реакции по мономеру полагался первым. В то же время в работах [7, 8], в которых кинетику реакции оценивали по повышению температуры, были получены значения E , близкие к 45 ккал/моль, исходя из того, что порядок реакции по мономеру также первый.

В связи с изложенной проблемой и существующими противоречивыми данными была поставлена настоящая работа, целью которой было получение макрокинетической модели анионной активированной полимеризации для капролактама, осуществляющейся в неизотермических условиях. Принципиальной особенностью методологического подхода, используемого в настоящей работе, является решение обратной задачи неизотермической кинетики как способа нахождения кинетических констант. Ранее аналогичный подход был использован нами для выявления закономерностей анионной полимеризации на примере додекалактама [9]. Как будет ясно из дальнейшего, аналогичный подход к капролактаму привел к более сложным результатам.

При анионной активированной полимеризации лактамов имеет место интенсивное тепловыделение, вследствие чего температура блока повышается на десятки градусов с соответствующим ростом скорости реакции. Скорость полимеризации изменяется как в силу исчертания мономера, так и вследствие явно выраженной неизотермичности процесса. При этом вследствие теплоотдачи к окружающей среде температура по объему реакционной массы становится неоднородной, что приносит дополнительные усложнения в наблюдаемый ход реакции. Поэтому макрокинетическое описание полимеризации должно основываться на совместном решении двух уравнений:

кинетики

$$\frac{d\eta}{dt} = Kf(\eta) \exp(-E/RT) \quad (1)$$

и теплопроводности (для сферического реактора)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q}{C} \frac{d\eta}{dt}, \quad (2)$$

где η – степень превращения; $T(r, t)$ – температура, изменяющаяся по радиусу и во времени t ; K – множитель, зависящий от концентрации катализатора и активатора; $f(\eta)$ – кинетическая функция, причем $f(0)=1$ и $f(1)=0$, a – коэффициент температуропроводности, C – теплопроводность, Q – тепловой эффект реакции, E – энергия активации процесса.

Границные условия для уравнений (1), (2) таковы: при $t=0$ $T(r)=T_0$ (начальная температура) и $\eta=0$, при $r=r_0$ $\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{B}{r_0}$ ($T-T_0$), где B – критерий Био, r_0 –

радиус реакционного сосуда, а температура окружающей среды поддерживается равной начальной температуре реакционной массы.

Конечно, уравнение (1) не описывает все возможные кинетические схемы, а относится только к реакциям, ход которых может быть прослежен по изменению только одной переменной, в данном случае степени превращения η . Однако, если предположение о том, что кинетика полимеризации действительно описывается уравнением (1), в том или ином конкретном случае верно и при этом известны кинетические константы E , Q , K и определены условия теплоотвода (выражаемые значением критерия B), то совместное решение уравнений (1) и (2) позволяет найти изменение температуры $T(r, t)$ и степени превращения $\eta(r, t)$ по объему реактора и ее изменение во времени t . Такого рода подход ранее использовали для различных целей и, в частности, для оценки условий возникновения теплового взрыва [10].

В настоящей работе ставится обратная задача. Пусть известна функция $T(r, t)$ для каких-либо значений радиуса, например $T(0, t)$ и $T(r_0, t)$. Тогда требуется найти, какими должны быть значения констант E , Q , K и B , чтобы их подстановка в уравнения (1), (2) с последующим решением этих уравнений привела к функциям $T(r, t)$, соответствующим экспериментально наблюдаемым $T(0, t)$ и $T(r_0, t)$.

Решение поставленной таким образом обратной задачи ищется методом минимизации некоторого функционала Φ характеризующего норму уклонения теоретических решений уравнений (1), (2) от соответствующих экспериментальных кривых и зависящих от варьируемых значений E , Q , K , B . Если множество решений лежит в некоторой достаточно узкой области (как правило, определяемой погрешностью эксперимента), то соответствующие значения $K \pm \Delta K$, $E \pm \Delta E$, $Q \pm \Delta Q$ считаются решением поставленной задачи.

Функционал Φ может определяться по-разному. Ниже Φ будет вычисляться следующим образом:

$$\Phi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{ \sum_{k=1}^m \frac{\lambda_{ki}}{4(t_{k+1}-t_k)} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left[\left(1 - \frac{T_{0^T}(t)}{T_{0^a}(t)} \right)^2 + \left(1 - \frac{T_{1^T}(t)}{T_{1^a}(t)} \right)^2 + \left(1 - \frac{T_{0^a}(t)}{T_{0^T}(t)} \right)^2 + \left(1 - \frac{T_{1^a}(t)}{T_{1^T}(t)} \right)^2 \right] dt_i } \quad (3)$$

где T^T – теоретически рассчитанные, T^a – экспериментально найденные значения T , n – число кривых $T(t)$, по которым ведется расчет, m – число участков кривых T^a .

каждому из которых соответствует своя масса λ_k $\left(\sum_{k=1}^m \lambda_k = 1 \right)$.

Для определения кинетических констант необходимы экспериментальные данные, относящиеся к нескольким достаточно удаленным значениям T_0 .

Решение обратной задачи требует задания явного вида функции $f(\eta)$. Ниже будет показано значение этого обстоятельства для обоснования расчетных результатов.

Капролактам, соответствующий ГОСТ 7850-74, сушили в вакуумном шкафу при остаточном давлении 5–10 тор, температуре 50–55° в течение 20 час. и хранили до использования в вакуумном экскаваторе при остаточном давлении 2–3 тор.

Навеску высущенного капролактама 150 г загружали в реакционный сосуд, представляющий собой стеклянный сферический реактор с радиусом $r_0=4,0$ см, снабженный насадкой для защиты от окисления в процессе плавления. Реактор с капролактамом вакуумировали в течение 25 мин, затем создавали атмосферу аргона. Реактор помещали в термостат с заданной температурой теплоносителя и в инертной атмосфере проводили плавление капролактама. В расплав капролактама вводили рассчитанное количество активатора – N-ацетилкапролактама, получаемого по методике [11], и при перемешивании выравнивали температуру расплава капролактама с температурой термостата, соответствующей значению начальной температуры T_0 для каждого конкретного опыта, которую варьировали от 150 до 170°. В другой емкости, которую обогревал циркулирующий теплоноситель, расплавляли 100 г осущенного капролактама под защитой аргона, который предварительно вакуумировали 25 мин. Натриевую соль капролактама – катализатор реакции полимеризации – получали с помощью металлического натрия при температуре 90°. При достижении температуры T_0 расплава натриевой соли капролактама, равной температуре T_0 расплава капролактама с активатором, смешивали оба компонента при интенсивном перемешивании. Изменение температуры в ходе полимеризации измеряли термопарами при $r=0$ и $r=r_0$ и зависимости $T(t)$ записывали с помощью самопищущего потенциометра КСП-4.

Определение значений коэффициента температуропроводности a и критерия Био B проводили, исходя из результатов измерения скорости охлаждения изотермически нагретого до температуры T_x ($T_x > T_0$) сферического реактора, заполненного растворами поликарбамида в капролактаме разной концентрации (от 5 до 40%), причем в таких модельных опытах катализатор и активатор в раствор не вводили. Изменение температуры от T_x до T_0 при охлаждении сферы, помещенной в термостат с температурой T_0 , измеряли в центре и на стенке сосуда, а наблюдаемые кривые $T(t)$ сравнивали с рассчитанными для разных значений a и B . По совпадению расчетных и наблюдаемых зависимостей $T(t)$ судили о величине a и B . Этот метод дает значения a и B с ошибкой до 10%. Кроме того, изменение коэффициентов такого же порядка возникает вследствие варьирования концентрации раствора (что моделирует изменение состава реакционной массы в ходе полимеризации).

С целью проверки этого обстоятельства был поставлен вычислительный эксперимент, в котором оценивалось влияние варьирования величины a и B на рассчитываемые значения кинетических констант. Проведенный расчет показал, что увеличение теплофизических характеристик a и B на 15% не оказывается на результатах определения E , Q , K . Уменьшение коэффициента температуропроводности a в процессе превращения мономера в полимер происходит в этом интервале. Поэтому в дальнейших расчетах изменением теплофизических характеристик в ходе реакции пренебрегали.

Если, согласно некоторым имеющимся в литературе данным, принять, что анионная активированная полимеризация капролактама описывается уравнением первого порядка (по мономеру), т. е. $f(\eta) = (1-\eta)$, то удается достичь с удовлетворительной точностью согласия $T^*(t)$ с $T^t(t)$, и среднее отклонение экспериментальных и теоретических кривых полимеризации составляет ~10%. Однако при этом не было получено качественного совпадения теоретических и экспериментальных кривых и, в частности, не совпадала одна из основных кинетических характеристик процесса – момент достижения максимальной скорости реакции (положение максимума производной $d\eta/dt$), т. е. не было сходимости точек перехода экспериментальных и теоретических кривых.

Совершенно аналогичное положение имеет место, если принять, что реакция анионной активированной полимеризации лактамов описывается степенным уравнением $f(\eta) = (1-\eta)^n$, где n может быть как целым, так и дробным числом (расчеты проводили со следующими значениями n : 0,5; 1; 2; 5). Это внутреннее противоречие заставляет признать кинетическое уравнение типа $f(\eta) = (1-\eta)^n$ неадекватным действительной картине и механизму процесса полимеризации для капролактама.

Решение указанного противоречия следует искать в выборе «правильной» макрокинетической функции $f(\eta)$, поскольку используемый метод дает надежный способ разделения всевозможных функций $f(\eta)$.

на заведомо неправильные и возможные для описания наблюдаемого хода анионной активированной полимеризации лактамов. В качестве такой правильной функции можно использовать уравнение автокатализической реакции

$$f(\eta) = (1-\eta)(1+C_0\eta), \quad (4)$$

где C_0 — новая кинетическая константа, характеризующая интенсивность автокатализа.

Решение обратной задачи с использованием функции (4) дает вполне хорошие результаты (рис. 1). При этом были получены значения кон-

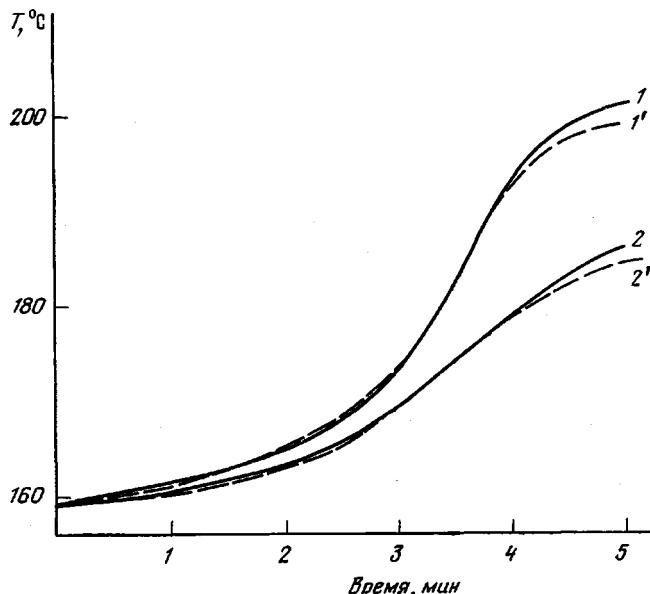


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных (1, 2) и расчетных (1', 2') данных по изменению температуры реакционной массы в центре (1, 1') и у стенки (2, 2') реакционного объема при полимеризации капролактама в условиях теплообмена; $[A]=4,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л

stant, которые вместе с уравнениями (1), (2) и (4) полностью характеризуют макрокинетику обсуждаемой реакции (таблица).

Зависимость констант C_0 , \bar{K} и произведения $\bar{K} \cdot C_0$ от концентрации катализатора, взятого в эквимольном соотношении с активатором, представлены на рис. 2, 3. Таким образом, основным новым элементом, получаемым при обсуждении макрокинетики анионной активированной полимеризации лактамов для капролактама и отличающим эту реакцию от ранее изученной реакции полимеризации додекалактама, является вы-

Значения кинетических констант для разных концентраций катализатора

Концентрация катализатора $[A] \cdot 10^2$, моль/л	$\bar{K} \cdot 10^{-7}$, моль/л·мин	E , ккал/моль	Q , ккал/2	C_0	$(\bar{K} \cdot C_0) \cdot 10^{-8}$, моль/л·мин
2,67	0,58	16,8	30,5	25,0	1,5
4,45	1,49	15,0	29,5	22,5	3,4
6,23	2,71	13,5	28,0	15,8	4,4
8,90	6,22	16,8	30,0	8,1	5,1

* $\bar{K}=K[M_0]$, где $[M_0]$ — начальная концентрация мономера, моль/л.

вод о необходимости допущения кинетической реакции с членом, отражающим автокаталитический характер протекания реакции, поскольку $C_0 \neq 0$. Этот результат также указывает, что в действительности реакция полимеризации для капролактама оказывается более сложной, нежели это предполагалось в [7], где не учитывали наличия второго сомножителя в кинетической функции (4).

За меру интенсивности автокатализа можно принять увеличение произведения $\bar{K} \cdot C_0$ в кинетическом уравнении (4). С повышением концентрации катализаторской системы, как видно из рис. 3, произведение $\bar{K} \cdot C_0$

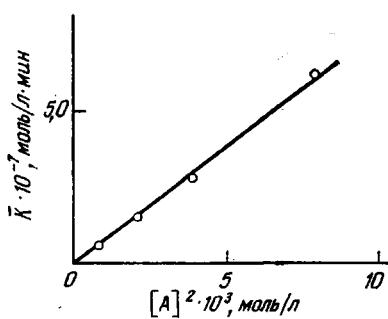


Рис. 2

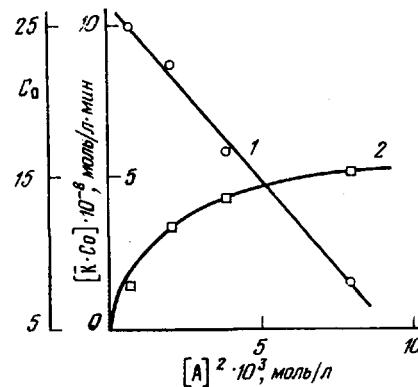


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость \bar{K} от концентрации катализатора $[A]$. Значение \bar{K} на этом рисунке и далее выражается как $\bar{K}=K[M_0]$, где $[M_0]$ – начальная концентрация мономера, моль/л

Рис. 3. Зависимость C_0 (1) и произведения $\bar{K} \cdot C_0$ (2) от концентрации катализатора $[A]$

возрастает. Однако существенного изменения произведения $\bar{K} \cdot C_0$ для одной и той же концентрации катализаторской системы при различных начальных температурах T_0 в диапазоне значений 150–170° не наблюдается.

Наличие автокатализа анионной активированной полимеризации лактамов можно объяснить тем, что в ходе полимеризации имеет место не просто рост цепи, а целый комплекс обратимых и необратимых, а также ступенчатых реакций. Так, с увеличением степени превращения возвращается число образующихся полимерных амидных анионов [2], которые подвергаются ацилированию мономерными и полимерными ациллактамными группами, происходит присоединение отдельных образовавшихся полимерных блоков в единую цепь и т. д. Все это приводит, например, к весьма широкому ММР образующегося полимера [12, 13], чего не должно было бы наблюдаваться, если бы весь процесс полимеризации заключался в росте цепи на активных центрах.

Эти качественные соображения еще не свидетельствуют о конкретной кинетической схеме обсуждаемой реакции, которая и не может быть извлечена из описания макрокинетики процесса с помощью одного параметра η . Для установления реальной химической схемы процесса требуются, очевидно, иные подходы, основанные на рассмотрении совокупности возможных при анионной активированной полимеризации лактамов элементарных реакций, что не входит в задачу настоящей работы. Полученные здесь результаты лишь со всей определенностью подчеркивают, вероятно ранее не описывавшийся в литературе эффект ускорения реакции анионной активированной полимеризации, не связанный с собственно тепловыми явлениями; химизм этого эффекта требует самостоятельного изучения.

Полученные экспериментальные данные дают возможность применения некоторых известных из литературы методов построения макрокинетических моделей, так что сопоставление изложенных выше количественных результатов с выводами, следующими из применения других методов, позволяет судить о достоверности последних.

Использование обсуждаемых ниже расчетных методов связано с предположением о том, что в центре реакционной массы процесс полимеризации близок к адиабатическому, поскольку максимальное повышение температуры в центре реактора ΔT_{\max} лишь на 5–7% не достигает величины, оцениваемой по полному тепловому эффекту реакции как Q/c . Тогда η можно вычислить как

$$\eta = (T - T_0) / \Delta T_{\max} \quad (5)$$

Если теперь провести реакцию при нескольких значениях T_0 , выбрать точки, в которых $\eta = \text{const}$, и для этих точек графически вычислить

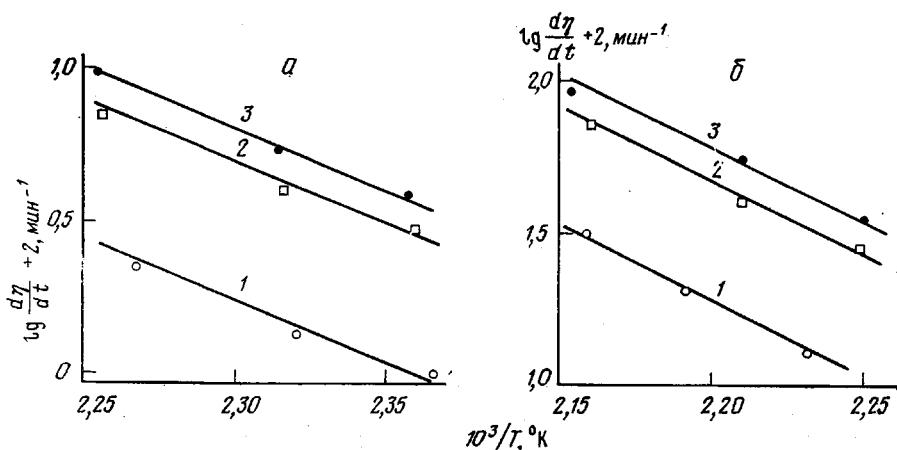


Рис. 4. К расчету энергии активации при степени превращения $\eta=0$ (а) и $0,4$ (б). На правой шкале M – переменная концентрация мономера, моль/л; $[A] \cdot 10^2 = 2,67$ (1); $4,45$ (2) и $6,23$ моль/л (3)

$d\eta/dt$, то можно найти температурную зависимость скорости реакции при разных степенях превращения и тем самым выявить кинетические закономерности реакций, как это предлагалось в [14]. Хотя этот метод требует несравненно большего объема исходного экспериментального материала, нежели использованный выше, и связан с ошибками графического дифференцирования исходных кривых, он обладает тем преимуществом, что не требует априорного задания функции $f(\eta)$ и позволяет независимо получать значения E и величины $Kf(\eta)$. Результаты применения этого метода показаны на рис. 4, из которого следует, что действительно $E = 17 \pm 2$ ккал/моль, при этом E в пределах погрешности измерений и расчетов не зависит от концентрации катализатора и активатора и вплоть до глубоких степеней превращения не зависит от η . Полученное при этом значение E совпадает с определенным изложенным выше методом решения обратной задачи, а функция $f(\eta)$ (рис. 5), построенная по приведенным выше значениям константы C_0 , согласуется с вычисленной по методу [14]. Естественно, что при этом согласуются и значения констант K .

Таким образом, здесь имеет место прямое согласие результатов применения двух разных по принципиальному подходу методов, что заставляет с доверием отнести к полученным результатам, и в частности к выводу об автокаталитическом характере макрокинетики полимеризации для капролактама.

Иная картина получается при попытках применения неизотермического метода [7], который был специально предложен для анионной активированной полимеризации лактамов и впоследствии неоднократно использовался в литературе для различных целей. Этот метод также основывался на использовании соотношения (5), но связан с априорным заданием функции $f(\eta)$, причем за критерий правильности ее выбора принимается возможность спрямления экспериментальных данных в координатах $\lg \left[\frac{1}{(T_{\max} - T)^n} \frac{dT}{dt} \right] - \frac{1}{T}$, где n – произвольно выбираемый порядок реакции. Этот метод построения непосредственно следует из

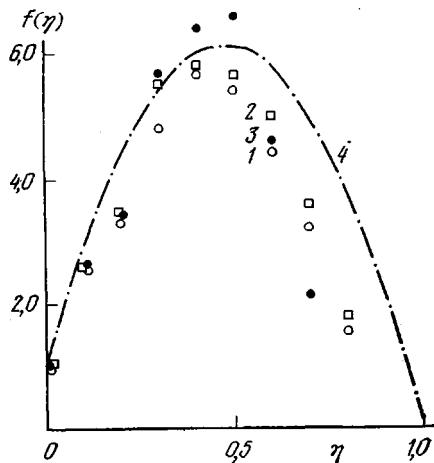


Рис. 5

Рис. 5. Сопоставление кинетической функции $f(\eta) = (1-\eta)(1+22,5 \eta)$, полученной по обратному методу (4), с данными по $f(\eta)$, рассчитанными по методу [16]; $[A]=4,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T_0=151$ (1); 159 (2), 170° (3)

Рис. 6. К расчету энергии активации по методу [7]: $[A]=2,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T_0=151$ (1); 159 (2) и 170° (3)

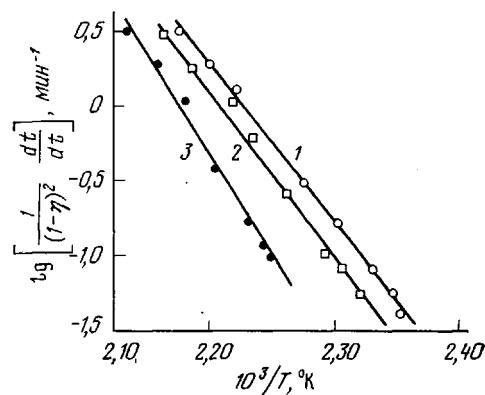


Рис. 6

подстановки выражения (5) в кинетическое уравнение (1), если принять, что $f(\eta) = (1-\eta)^n$. После разделения переменных в уравнении

$$\frac{1}{T_{\max} - T_0} \frac{dT}{dt} = K \left(1 - \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0} \right) \exp(-E/RT) \quad (6)$$

и логарифмирования получают [7] уравнение для расчета кинетических констант

$$\lg \left[\frac{1}{(T_{\max} - T)^n} \frac{dT}{dt} \right] = \lg K - \frac{E}{2,3 RT} \quad (7)$$

Поскольку степень превращения η и изменение температуры $T(t)$ связаны выражением (5), можно найти константы, представляя экспериментальные данные в координатах $\lg \left[\frac{1}{(1-\eta)^n} \frac{d\eta}{dt} \right] - \frac{1}{T}$. Выбор зна-

чения n опять-таки определяется возможностью спрямления экспериментальных данных в указанных координатах.

Для получения зависимостей $T(0, t)$ возможность указанного построения достигается при $n=2$, как это видно на рис. 6. Рассчитанное по этому рисунку и формуле (7) значение E составляет 40–50 ккал/моль, подобно тому, как это получалось в работах [7, 8]. Однако из сказанного выше вытекает ошибочность этого результата, обусловленная некоррект-

ностью принимаемой кинетической функции $f(\eta)$. Следствием этого оказывается резко завышенное значение энергии активации по сравнению с истинной, близкой к 16 ккал/моль, причем существенно, что справедливость последнего значения, полученного нами теоретическими методами из неизотермических данных, очень хорошо согласуется с величиной, полученной в ряде работ [3–6] прямым методом по ампульной методике в строго изотермических условиях.

Итак, теоретический анализ неизотермической анионной активированной полимеризации для капролактама при использовании в качестве активатора ацетилкапролактама, основанный на совместном рассмотрении уравнения химической кинетики и теплоотдачи, позволяет получить характеристику макрокинетики этого процесса, а именно: показать, что реакция происходит по автокатализитическому механизму; ее энергия активации составляет $15 \pm 1,5$ ккал/моль вплоть до высоких степеней превращения; скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора (при равенстве концентраций катализатора и активатора). Использование обратного метода решения кинетических задач позволило устранить противоречия, имеющиеся в литературе в вопросе о макрокинетике анионной активированной полимеризации капролактама и установить причину приводимых в литературе неверных кинетических характеристик этого процесса. Следует также подчеркнуть, что этот метод обладает безусловным преимуществом перед другими лабораторными методами изучения кинетики реакций полимеризации, поскольку он позволяет изучать кинетические закономерности реакции полимеризации, основываясь на весьма ограниченных и относительно просто получаемых исходных экспериментальных данных.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»
Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Heikens, Makromolek. Chem., 19, 62, 1956.
2. J. Šebenda, J. Macromolec. Sci., A6, 1145, 1972.
3. E. Šittler, J. Šebenda, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 33, 270, 1967.
4. R. Z. Greenley, I. G. Stauffer, I. E. Kurz, Macromolecules, 2, 561, 1969.
5. В. Н. Михеев, В. М. Харитонов, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974.
6. G. Fabbri, G. Talamini, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 13, 469, 1975.
7. P. Wittmer, G. Gerrens, Makromolek. Chem., 89, 27, 1965.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, В. И. Зайцев, Деп. ВИНТИ, № 6197, 1973.
9. А. Я. Малкин, А. Н. Иванова, С. Л. Иванова, З. С. Андрианова, Инженерно-физический ж., 33, 1024, 1977.
10. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтьковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев, Прикл. мех. и техн. физика, 1964, № 3, 118.
11. R. Benzon, T. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2115, 1948.
12. G. Stea, G. B. Gechele, Europ. Polymer J., 1, 213, 1965.
13. А. В. Павлов, С. Е. Бреслер, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 2068, 1964.
14. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, Ж. физ. химии, 40, 179, 1967.

NONISOTHERMAL ANIONIC CAPROLACTAME POLYMERIZATION

Malkin A. Ya., Frolov V. G., Ivanova A. N., Andrianova Z. S.

Summary

Using as an example the anionic caprolactame polymerization a possibility is shown to find the kinetic function $f(\eta)$ and kinetic constants of thermokinetic model by means of the solution of inverse problem by using the experimental data on the variation of temperature of the process of nonisothermal «in bulk» polymerization. The use of the inverse method allows for to find the autocatalytic character of caprolactame anionic polymerization.