

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1979

УДК 541(127+64):547.466.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Давтян С. П.,
Курашев В. В., Волкова Т. В., Котельников В. А.,
Шлейфман Р. Б.*

На примере анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама изучена кинетика двух параллельно протекающих процессов: полимеризации мономера и кристаллизации образующегося полиамида. Установлено, что кинетика кристаллизации полностью описывается кинетикой полимеризации. На основании полученных данных вычислены кинетические и термодинамические параметры обоих процессов.

Для анионной полимеризации лактамов при определенных условиях проведения реакции характерно совместное протекание процессов полимеризации и кристаллизации [1—3], соизмеримость тепловыделений которых значительно усложняет изучение их кинетики. Следует также отметить, что высокая скорость тепловыделений и низкие значения коэффициента теплопроводности приводят к возникновению неоднородного пространственного распределения температуры и глубины превращения в ходе реакции. Следствием подобных неоднородностей является возникновение в образующихся при химическом формировании изделиях внутренних напряжений и микротрещин. С целью исключения указанных дефектов полимеризацию лактамов следует проводить при отсутствии градиентов по температуре и глубине превращения. Для управления процессом химического формирования и регулирования свойств синтезируемых полимерных материалов необходимо знать не только механизм и кинетику полимеризации, но и те физические процессы, которые имеют место при синтезе полимеров.

В настоящей работе описан способ разделения кинетики двух параллельно протекающих процессов — химического (полимеризации) и физического (кристаллизации) — на примере адиабатической полимеризации ϵ -капролактама под действием каталитической системы Na -капролактам (C)—N-ацетилкапролактам (A). Исследовано влияние температуры, концентрации и состава каталитической системы на кинетику двух процессов.

В условиях раздельного протекания полимеризации и кристаллизации нами была установлена линейная зависимость текущей температуры полимеризации от глубины превращения (рис. 1). Угол наклона прямой в координатах ΔT — конверсия равен отношению теплового эффекта полимеризации к произведению теплоемкости и плотности системы. Поскольку Q — величина постоянная, то и значение $C_{\text{ср}}$ остается в ходе реакции постоянным, т. е. изменение теплоемкости компенсируется изменением плотности. Полученная зависимость ΔT от глубины превращения была использована в дальнейшем для пересчета выхода полимера на ΔT полимеризации.

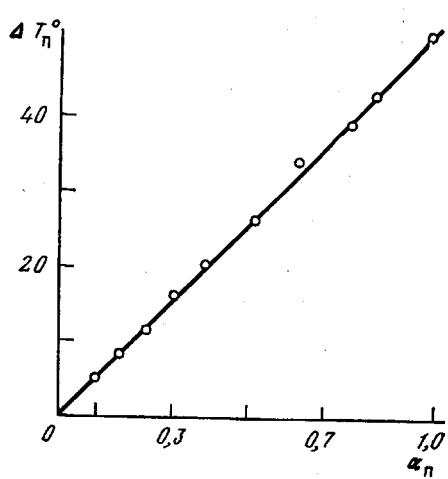


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ΔT_n от выхода полимера при адиабатической полимеризации ϵ -капролактама

$$T_0=150^\circ; [Cl_0]=[A]_0=0,0335 \text{ моль/л}; [M]_0=9,543 \text{ моль/л}$$

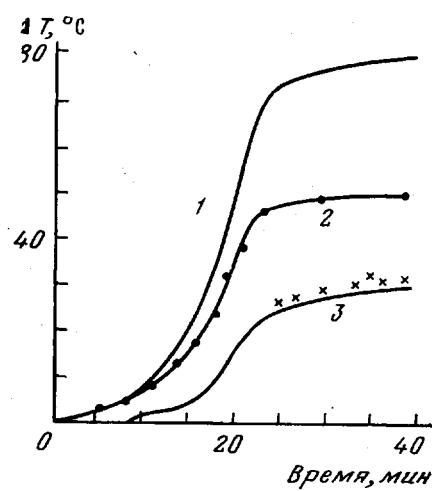


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика изменения температуры при адиабатической полимеризации ϵ -капролактама

$$1 — \text{суммарное изменение } \Delta T; 2 — \text{изменение } \Delta T_n; 3 — \text{изменение } \Delta T_k. T_0=125^\circ; [Cl_0]=[A]_0=0,0335 \text{ моль/л}$$

На рис. 2 кривая 1 соответствует кинетике суммарного повышения температуры за счет полимеризации и кристаллизации. Адиабатический разогрев, составляющий в данном случае $81,4^\circ$, намного превышает повышение температуры, соответствующее только процессу полимеризации (по данным работ [1, 2] $\Delta T_n=51^\circ$). Это свидетельствует об одновременном протекании в выбранных условиях ($T_0=125^\circ$) полимеризации ϵ -капролактама и кристаллизации образующегося полимера. В этом случае сохраняется, по-видимому, взаимная компенсация изменения теплоемкости и плотности системы в ходе процесса. Об этом свидетельствует линейный характер зависимости в координатах * $(T-T_0)/[M]_0\alpha_n - \alpha_k/\alpha_n$ (рис. 3).

С целью раздельного изучения двух параллельно протекающих процессов по ходу реакции гравиметрически определяли выход полимера. По полученным данным была рассчитана кинетическая кривая повышения температуры за счет полимеризации (рис. 2, кривая 2). По разности кривых 1 и 2 построена кинетическая кривая кристаллизации. Как видно из рисунка, на начальных стадиях процесса суммарное повышение температуры совпадает с увеличением ее за счет полимеризации. Кинетическая кривая кристаллизации образующегося поламида имеет три характерных участка: участок медленного повышения температуры, интервал высокой скорости изменения температуры и участок медленного окончания процесса кристаллизации. Наличие трех участков на кристаллизационной кривой связано, по-видимому, с последовательным протеканием стадий зародышеобразования, роста полимерных кристаллов и вторичной кристаллизации.

Данные микроскопического исследования морфологии полимеров наглядно подтверждают наличие этих стадий (рис. 4). Для первой стадии кристаллизации (рис. 4, a) характерна структура в виде отдельных дву-

* Общая скорость процесса $w=w_n+w_k$. Подставляя значения w_n и w_k , после соответствующих преобразований получаем $\frac{(T-T_0)}{[M]_0\alpha_n} = \frac{Q_n}{C_p\rho} + \frac{Q_k \alpha_k}{C_p\rho \alpha_n}$ при $\alpha_k=0$

$$(T-T_0)/\alpha_n = Q_n [M]_0/C_p\rho = 52,0.$$

лучепреломляющих образований размером 1—2 мкм, очевидно, представляющих собой структуры зародышевого типа. При переходе ко второму участку морфология резко изменяется. Структурные образования приобретают форму многогранников с четкими границами раздела и достигают размеров 50—70 мкм (рис. 4, б). Дальнейшее структурообразование приводит к формированию традиционной для поликацапроамида сферолитной структуры с размером образования 15—20 мкм (рис. 4, в) *.

В соответствии с рассмотренной выше методикой было проведено разделение кинетики повышения температры за счет полимеризации и кристаллизации при варьировании начальных условий процесса (рис. 5). Как видно из рисунка, увеличение концентрации активатора не приводит к изменению кристалличности образующегося полимера, в то время как с ростом начальной температуры кристалличность полимера уменьшается. Полученные значения максимального ΔT_k при варьировании $[A]_0$ и T_0 хорошо согласуются со степенью кристалличности, определенной по плотности.

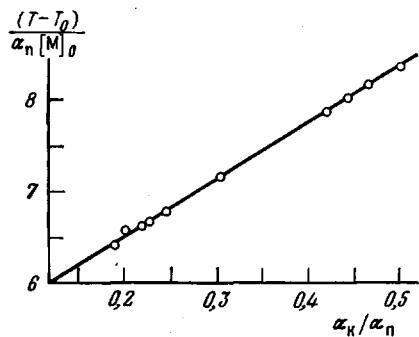


Рис. 3. Зависимость $(T - T_0)/[M]_0 \alpha_n$ от α_k/α_n

ции мономера $[M]_0$ со степенью полимеризации были рассчитаны текущие значения α_k на основании пропорциональности глубины кристаллизации количеству выделившегося при кристаллизации тепла. Для расчета была использована экспериментально определенная степень кристалличности образцов с максимальной глубиной кристаллизации. На рис. 6 приведена зависимость α_k от α_n при варьировании концентрации активатора и начальной температуры процесса.

На графиках рис. 6 можно выделить три характерных участка линейной зависимости α_k от α_n , связанных, как отмечено выше, с различными стадиями кристаллизации. Линейный характер зависимостей свидетельствует о том, что кристаллизация на всех трех участках определяется процессом полимеризации. Как видно из кинетических кривых (рис. 5), с увеличением концентрации активатора наблюдается симбатное повышение скоростей полимеризации. Увеличение скорости кристаллизации в данном случае связано с повышением скорости полимеризации и с возрастанием числа центров кристаллизации. По-видимому, этим обстоятельством может быть объяснено то, что тангенс угла наклона зависимости α_k от α_n (рис. 6) на участках зародышеобразования и роста полимерных кристаллов остается постоянным.

Изменение начальной температуры реакции, как и следовало ожидать, приводит к изменению скорости полимеризации. При этом адиабатический разогрев системы только за счет полимеризации остается постоянным (выход полимера во всех опытах рис. 5 составлял 97%), тогда как аналогичные величины $\Delta T_{k\max}$ в значительной степени зависят от начальной температуры проведения процесса. Полученные значения $\Delta T_{k\max}$ при различных T_0 находятся в соответствии с экспериментально найденными величинами α_k , определенными по плотностям. Линейная зависимость α_k от α_n сохраняется на всех участках при различных T_0 (рис. 6). Однако на-

* Подробное исследование кинетики структурообразования является предметом следующих публикаций.

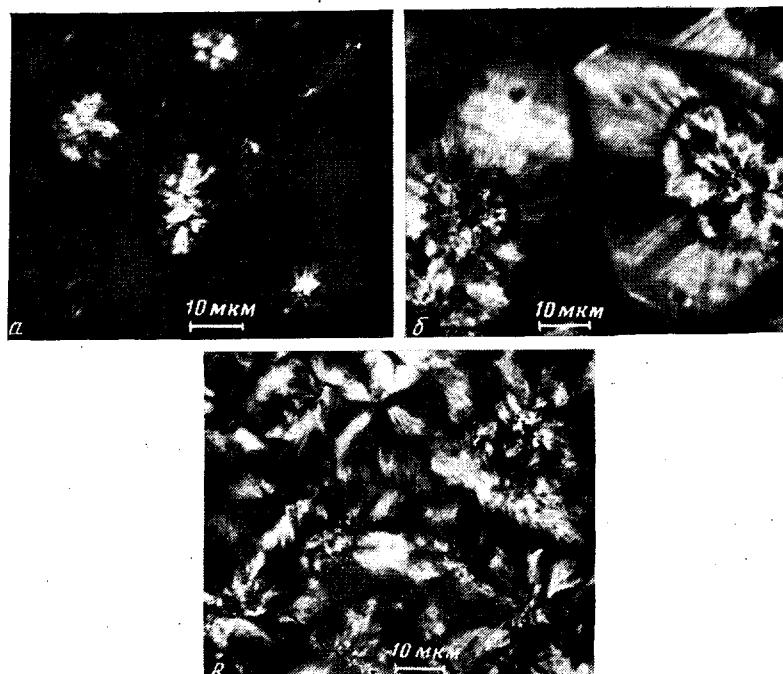


Рис. 4. Микрофотографии структуры образцов поликапроамида с различной глубиной превращения:
 $\alpha - \alpha_n = 0,125; \Delta T_K = 0,4^\circ$; $\delta - \alpha_n = 0,831; \Delta T_K = 13,2^\circ$; $\epsilon - \alpha_n = 0,970; \Delta T_K = 22,2^\circ. T_0 = 135^\circ; [C]_0 = [A]_0 = 0,0335 \text{ моль/л}$

чальная температура реакции существенно влияет на тангенс угла наклона этой зависимости.

Предположив, что к моменту начала кристаллизации активатор полностью участвует в реакции роста макромолекул, на основании данных рис. 5 и 6 можно рассчитать по формуле

$$\bar{P}_n = \frac{(\alpha_n - \alpha_k) [M]_0}{[A]_0},$$

где $[M]_0$ — начальная концентрация мономера (моль/л), длину той части незакристаллизованной растущей цепи макромолекулы, которая находится в растворе (расплаве) мономера (таблица).

Из данных таблицы, видно, что при постоянной T_0 зародышеобразование начинается при достижении определенной критической длины макро-

Критические значения среднечисленной степени полимеризации *
незакристаллизованной растущей цепи в зависимости от $[A]_0$
и T_0 при $[C]_0 = 3,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

$[A]_0 \cdot 10^2, \text{ моль/л}$	$T_0, ^\circ\text{C}$	\bar{P}_{n1}	\bar{P}_{n2}	\bar{P}_{n3}
3,35	125	17,0	86,4	149,4
4,78	125	16,0	64,7	103,0
5,74	125	18,4	60,7	94,7
3,35	110	9,9	110,0	94,5
3,35	125	17,0	86,4	149,4
3,35	135	36,6	—	179,0

* \bar{P}_{n1} — для стадии зародышеобразования, \bar{P}_{n2} — основной кристаллизации и \bar{P}_{n3} — второй кристаллизации.

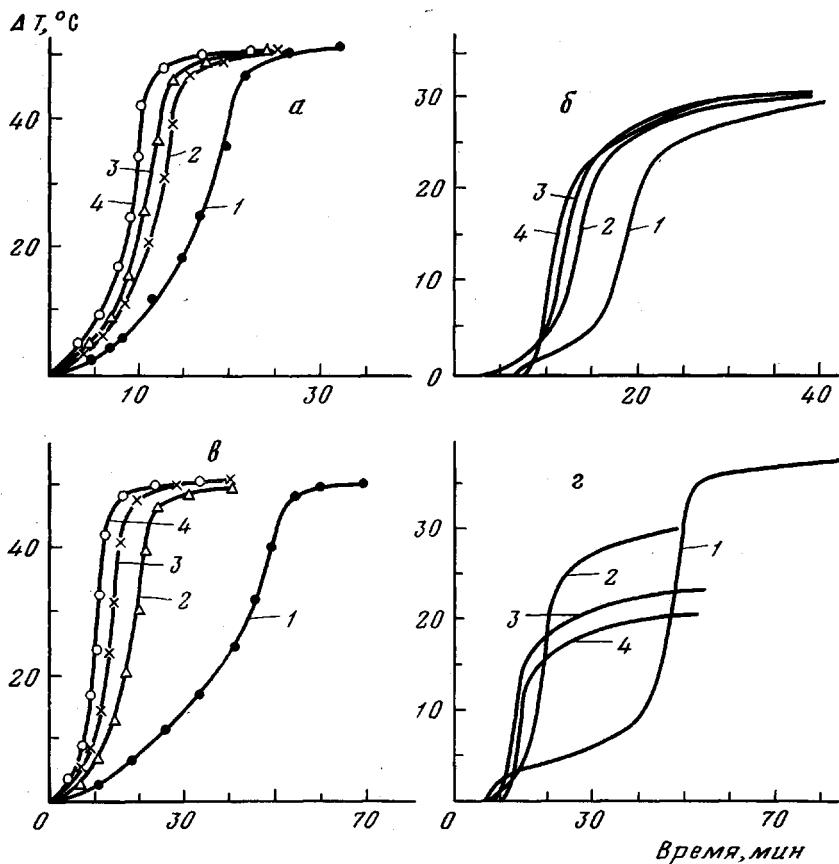


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации (а, в) и кристаллизации (б, г) в зависимости от $[A]_0$ (а, б) и T_0 (в, г)

а, б: $[Al] \cdot 10^2 = 3,35$ (1); 4,78 (2); 5,74 (3); 6,70 моль/л (4); $T_0 = 125^\circ$; $[Cl]_0 = 0,0335$ моль/л; в, г: $a, b: [Al] \cdot 10^2 = 3,35$ (1); 4,78 (2); 5,74 (3); 6,70 моль/л (4); $T_0 = 110$ (1); 125 (2); 135 (3); 140° (4). $[Cl]_0 = [Al]_0 = 0,0335$ моль/л

молекул ($\bar{P}_n = 16 - 18$) и не зависит от концентрации активатора. Повышение начальной температуры реакции приводит к увеличению критической величины \bar{P}_n , необходимой для образования центров кристаллизации.

На основании полученных данных можно предположить следующую модель кристаллизации. Кристаллизация начинается при достижении некоторой критической величины молекулярной массы, ниже которой для данной начальной температуры процесса кристаллизация, по-видимому, невозможна. При этом растущий конец полимерной цепи находится в растворе мономера и по мере роста макромолекулы укладываются в более плотную упаковку.

Для всех участков кристаллизации, как видно из рис. 6, справедливо уравнение

$$\alpha_k = \beta \alpha_n + \gamma$$

Анализ показывает, что при варьировании концентрации активатора для интервалов изменения α_k

$$\alpha_k \leq 0,1 \text{ (зародышеобразование)}$$

$$0,1 < \alpha_k \leq 0,43 - 0,05 [A]_0 / [C]_0 \text{ (основная кристаллизация)}$$

$$0,43 - 0,05 [A]_0 / [C]_0 < \alpha_k \leq 0,52 \text{ (вторичная кристаллизация)}$$

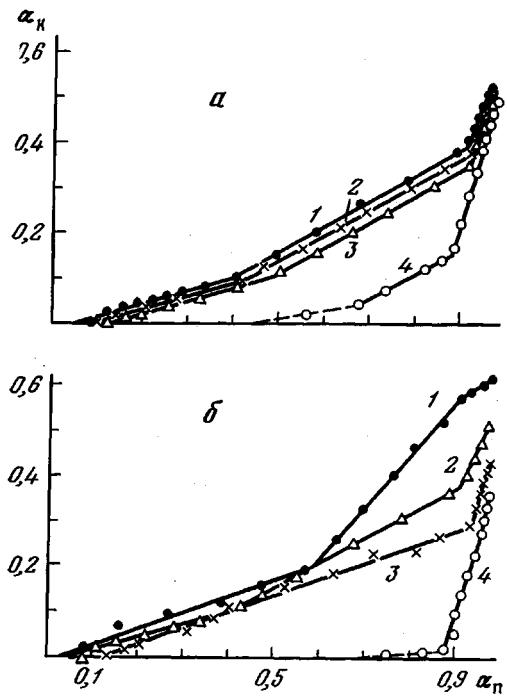


Рис. 6. Зависимость α_k от α_n

а: $[A]_0 \cdot 10^2 = 3,35$ (1); 4,78 (2); 5,74 (3); 6,70 моль/л (4). $T_0 = 125^\circ$; $[Cl]_0 = 0,0335$ моль/л; б: $T_0 = 110$ (1); 125 (2); 135 (3); 140° (4); $[A]_0 = [Cl]_0 = 0,0335$ моль/л

значения β и γ соответственно равны

$$\beta_1 = 0,26 \quad \gamma_1 = -0,03 [A]_0/[C]_0 + 0,02$$

$$\beta_2 = 0,56 \quad \gamma_2 = -0,06 [A]_0/[C]_0 - 0,06$$

$$\beta_3 = 1,04 [A]_0/[C]_0 + 1,23 \quad \gamma_3 = -0,9 [A]_0/[C]_0 - 0,77$$

При варьировании начальной температуры процесса зависимость α_k от α_n принимает вид

$$\alpha_{k_1} = (5460 \cdot 1/T_0 - 13,1)\alpha_n + 3030 \cdot 1/T_0 - 6,94$$

$$\alpha_{k_2} = -(18\ 500 \cdot 1/T_0 + 47,5)\alpha_n + 16\ 000 \cdot 1/T_0 - 41,9$$

Совместное рассмотрение температурной зависимости α_k от α_n (рис. 6) и $\lg \tg \delta$ от $1/T_0$, где δ — угол наклона прямой в координатах $\alpha_k - \alpha_n$ (рис. 7), дало возможность рассчитать кинетические и термодинамические параметры обоих процессов. При этом значение энергии активации полимеризации E_a и предэкспонент константы скорости полимеризации K_0 соответственно равны 16,5 ккал/моль и $5 \cdot 10^9$ л/моль·сек. Кинетические параметры полимеризации, рассчитанные таким образом, хорошо согласуются со значениями, определенными по начальным скоростям ($E_a = 16$ ккал/моль, $K_0 = 1,3 \cdot 10^9$ л/моль·сек), и с имеющимися в литературе данными [4—6]. Для кристаллизации $\Delta H = -4,5$ ккал/моль и $\Delta S = -16$ кал/моль·град.

Следует отметить, что энергия активации полимеризации, рассчитанная по уравнению, использованному в работе Виттмера и Герренса [1]

$$\lg \frac{dT}{dt(T_\infty - T)} = \lg K_0 [C]_0 [A]_0 - \frac{E}{2,3R \cdot T},$$

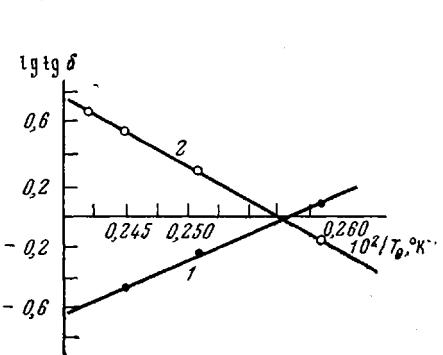


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\lg \tg \delta$ от $1/T_0$: 1 – основная, 2 – вторичная кристаллизация

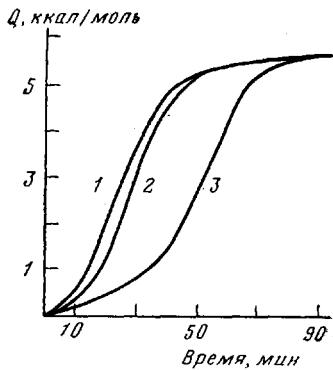


Рис. 8

Рис. 8. Кинетика изотермической полимеризации ϵ -капролактама при $[A]_0 \cdot 10^2 = 5,74$ (1); $4,78$ (2); $3,35$ моль/л (3). $T_0 = 140^\circ$; $[C]_0 = 0,0335$ моль/л

существенно выше ($E=36-40$ ккал/моль) полученных нами значений и зависит от начальных условий проведения процесса. Это связано с формальной записью кинетического уравнения, включающего первый порядок реакции по мономеру, катализатору и активатору.

Проведение изотермической полимеризации ϵ -капролактама на дифференциальном автоматическом микрокалориметре «ДАК-1-1» показало, что кинетические кривые полимеризации независимо от концентрации катализитической системы имеют S-образный характер (рис. 8). Полученные зависимости свидетельствуют о сложной кинетике рассматриваемого процесса, которую нельзя описать уравнением Виттмера и Герренса [1]. Причины S-образности кинетических кривых могут быть различны и их конкретизация требует дальнейшего изучения.

ϵ -Капролактам перегоняли в вакууме (т. кип. $110^\circ/1$ tor), хранили в вакуум-шкафу; т. пл. $68,5-69^\circ$ (лит. данные $68-70^\circ$ [7]).

N -Ацетил- ϵ -капролактам получали по методике [8]. Т. кип. $84^\circ/2$ tor; $n_D^{20} 1,4893$; $d_4^{20} 1,099$ (лит. данные [8] – т. кип. $125^\circ/17$ tor; $n_D^{20} 1,4891$; $d_4^{20} 1,095$).

На- ϵ -Капролактам получали взаимодействием металлического Na с ϵ -капролактамом и использовали в виде 16%-ного раствора соли в ϵ -капролактаме, запаянного в ампулы.

Полимеризацию ϵ -капролактама проводили в токе сухого аргона на адиабатической установке, разработанной в ИНЭОС АН СССР. Установка представляет собой тонкостенный металлический реактор из нержавеющей стали с внешним нагревательным элементом, являющимся нагрузкой высокоточного регулятора температуры («ВРТ-3»). Регулятор «ВРТ-3» обеспечивает поддержание адиабатического режима с помощью сигнала, поступающего с двух дифференциально соединенных термопар хромель-копель. Одна из термопар помещена в реакционную смесь, а другая – в стенку реактора. Регистрацию текущих значений температуры осуществляли с помощью электронного линейного компенсационного самописца «EZ-10». Точность регистрации составляла $\pm 0,25^\circ$. При гравиметрическом изучении кинетики полимеризации реакцию проводили в тонкостенной пробирке, помещенной в адиабатический реактор, и обрывали быстрым охлаждением образующегося полимера в жидком азоте. Выход полимера определяли после экстракции измельченного продукта реакции водой. Исследование надмолекулярной структуры полиамидов проводили на срезах полимерных блоков толщиной 5–10 мкм в поляризованном свете с использованием оптического микроскопа «МБИ-6». Степень кристалличности полиамидов рассчитывали исходя из значений плотности. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в системе CCl_4 – ундекан. Изотермическую полимеризацию осуществляли на дифференциальном автоматическом микрокалориметре «ДАК-1-1».

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Wittmer, G. Gerrens, Makromolek. Chem., 89, 27, 1965.
 2. O. Wichterle, J. Tomka, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 610, 1964.
 3. J. Tomka, J. Šebenda, O. Wichterle, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 31, 4341, 1966.
 4. R. Z. Greenly, J. C. Stauffer, J. E. Kurz, Makromolekules, 2, 561, 1968.
 5. E. Sittler, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 33, 270, 1968.
 6. A. Rigo, G. Fabbri, G. Talamini, Polymer Letters, 13, 469, 1975.
 7. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 22.
 8. R. Benson, T. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2115, 1948.
-

THE KINETIC FEATURES OF THE ε -CAPROLACTAME ANIONIC POLYMERIZATION PROCESS UNDER THE NONISOTHERMAL CONDITIONS

Korshak V. V., Frunze T. M., Davtyan S. P., Kurashev V. V., Volkova T. V., Kotelnikov V. A., Shletzman R. B.

Summary

The kinetics of two in-parallel carrying-out processes: monomer polymerization and the formed polyamide crystallization has been studied using as an example the anionic activated ε -caprolactame polymerization. It has been found that the crystallization kinetics is completely described with polymerization kinetics. On the basis of the data obtained, the kinetic and thermodynamical parameters of both processes have been calculated.
