

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

*Бегичев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я.,
Субботина Н. И., Фролов Б. Г.*

Нередко полимеризация протекает одновременно с кристаллизацией образующегося полимера. Ее изучение, и в частности кинетический анализ обоих накладывающихся друг на друга процессов затруднен как в связи с трудностями их разделения, так и еще в большей степени в связи с их взаимным влиянием параллельно протекающих процессов. Оба процесса — полимеризация и кристаллизация образующегося полимера — сопровождаются тепловыми эффектами, величину которых можно рассматривать как меру глубины протекания соответствующего процесса.

Цель настоящей работы — обоснование метода разделения экспериментально наблюдаемых тепловых эффектов на составляющие, связанные с полимеризацией и кристаллизацией. Метод можно применить к полимерам, кристаллизующимся непосредственно в момент или параллельно с их образованием. Конкретные экспериментальные данные, приводимые в работе, относятся к анионной активированной полимеризации ε -капролактама, протекающей ниже температуры плавления полимера с почти 100%-ным выходом поликапролактама без выделения побочных продуктов.

В настоящей работе использовали ε -капролактам (ГОСТ 7850-74), полимеризацию которого проводили в инертной атмосфере по анионному механизму [1]. Катализатором служил металлический натрий, активатором — 2,4-толуилендиизоцианат. Перегнанный под вакуумом ε -капролактам сушили в вакууме при остаточном давлении 5—10 tor, температуре 50—55°, в течение 20 час. и хранили до использования в вакууме при остаточном давлении 2—3 tor. 2,4-Толуилендиизоцианат перегоняли в вакууме 10 tor при 120°; n_D^{25} 1,5669.

Полимеризацию проводили по обычной двухреакторной схеме, заранее готовая соответствующие количества катализирующей и активирующей систем. Опыты проводили с реакционной массой, содержащей $8,72 \cdot 10^{-2}$ моль/л (0,98 мол.%) катализатора и $2,31 \cdot 10^{-2}$ моль/л (0,26 мол.%) активатора. Каждый из компонентов помещали в отдельную стеклянную ампулу специальной калориметрической ячейки, которую термостатировали до температуры опыта. Реакция полимеризации начиналась после разбивания одной из ампул и быстрого перемешивания реакционной смеси. Опыты проводили в интервале температур 160—200°, в котором анионная полимеризация ε -капролактама протекает с выходом полимера более 97%. Масса испытуемого образца не превышала 1 г.

Тепловые эффекты оценивали калориметрическим методом при проведении полимеризации и кристаллизации в изотермических условиях с помощью дифференциального автоматического калориметра ДАК-1-1, принцип работы которого основан на измерении интегрального теплового потока процесса, протекающего в рабочей калориметрической ячейке*. Разброс экспериментальных данных, прежде всего в области полимеризации, достигал $\pm 8\%$ от среднего значения по интенсивности тепловыделений в данный момент времени, поэтому каждый опыт повторяли не менее 6 раз.

Первичные экспериментальные результаты представляют собой зависимости тепловыделений q (тепловых эффектов) от времени t . Они бывают двух типов, что хорошо видно из рис. 1, где сопоставлены временные зависимости скорости тепловыделений \dot{q} для двух крайних случаев: при четко выраженном разделении во времени тепловых эффектов полимеризации и кристаллизации и при наложении соответствующих тепловых эффектов одновременно протекающих процессов, разделить которые опираясь только на первоначальные данные не представляется возможным.

Основным методическим приемом, позволяющим разделить тепловые эффекты, связанные с полимеризацией $q_1(t)$ и с кристаллизацией $q_2(t)$, является определение констант соответствующих кинетических процессов

* Прибор выпускается Экспериментальным заводом научного приборостроения АН СССР.

в той области температур, в которой разделение полного теплового эффекта $q(t)$ на составляющие $q_1(t)$ и $q_2(t)$ проводится однозначно с последующей экстраполяцией значений этих констант по их априорно заданным температурным зависимостям в область низких температур, где сопоставление теоретически вычисленных суммарных тепловых эффектов $q(t)$ с экспериментальными данными является критерием правильности предлагаемого подхода.

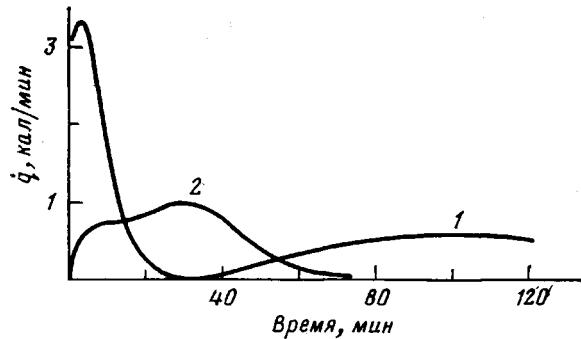


Рис. 1. Типичные примеры интенсивности тепловыделений, наблюдаемых при протекании процессов полимеризации и кристаллизации

1 — процесс осуществлен при 200°, полимеризация и кристаллизация разделены во времени; 2 — процесс происходит при 160°, кристаллизация накладывается на полимеризацию

Корректность такого метода и правильность оценки полученных результатов определяются тремя допущениями: формой принятых кинетических уравнений для полимеризации и кристаллизации в изотермических условиях; правильностью задания температурных зависимостей констант этих уравнений; выбором правила суммирования тепловых эффектов $q_1(t)$ и $q_2(t)$.

Что касается первого предположения, то оно проверяется экспериментальными данными в высокотемпературной области, в которой процессы полимеризации и кристаллизации четко разделены во времени.

Второе и третье предположения проверяются соответствием между теоретическими результатами и экспериментальными данными в области низких температур, и что составляет основную экспериментальную задачу настоящей работы.

Естественно, что такой подход не равнозначен калориметрическому методу изучения кинетических закономерностей и механизма полимеризации, когда из калориметрических данных извлекается информация относительно схемы исследуемой реакции. Это потребовало бы широкого варьирования условий проведения реакции (концентрации реагентов и т. д.), что не входило в задачи данной работы.

Для описания кинетики полимеризации капролактама, протекающей по анионному механизму, использовали ранее полученное [2] кинетическое уравнение, имеющее вид

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 e^{-\frac{U}{RT}} (1 - \beta) (1 + c_0 \beta), \quad (1)$$

где β — степень превращения, пропорциональная тепловому эффекту $q_1(t)$; причем $\beta = q_1/Q$, где Q — полный тепловой эффект процесса полимеризации, результаты измерения которого в наших опытах полностью совпадают с литературными данными [2, 3]; k_0 , c_0 — кинетические константы; U — энергия активации процесса полимеризации; T — температура.

Величина энергии активации принималась равной 17 ккал/моль, что практически совпадает с данными, приводимыми в работах [2, 4].

Наилучшее совпадение результатов расчета по формуле (1) с экспериментальными данными, относящимися к изотермической полимеризации при $T_0=473^\circ\text{K}$, достигается при следующих значениях констант:

$$k = k_0 e^{-\frac{U}{RT_0}} = 0,084[\text{мин}^{-1}], \quad c_0 = 2$$

При этих значениях констант отклонение расчетной зависимости $q_1(t)$ от усредненной экспериментально найденной зависимости $q_1(t)$ не выходит за пределы разброса экспериментальных данных. Поэтому уравнение (1) с приведенными выше значениями констант и величиной энергии активации были приняты для описания кинетики полимеризации.

Используемое для дальнейших расчетов уравнение (1) пригодно для описания кинетики полимеризации в конкретном рассматриваемом случае. Оно не является общим кинетическим уравнением, так как не включает таких определяющих факторов, как концентрации катализатора и активатора. Соответственно приведенные выше числовые значения констант относятся лишь к реакционной системе, которая играет роль примера, иллюстрирующего развивающийся подход.

Для описания кинетики кристаллизации использовали стандартное уравнение Аврами

$$\alpha = 1 - e^{-(t/t_0)^n}, \quad (2)$$

где α — степень превращения, пропорциональная тепловому эффекту кристаллизации $q_2(t)$; t_0 — характеристическое время процесса; n — константа.

Величины констант t_0 и n , найденные путем перестройки зависимости $\alpha(t)$ в координатах Аврами, составляют: $t_0=130$ мин., $n=3$, что отвечает простой модели трехосного роста сферолитов [5].

При рассмотрении температурной зависимости скорости кристаллизации величину n принимали постоянной. Температурную зависимость характеристического времени t_0 принимали в виде, предложенном в работе [5]

$$t_0 = C \exp \left[\frac{\psi \cdot T_{\text{пл}}^\gamma}{T(T_{\text{пл}} - T)^\gamma} \right]$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления полимера; γ , C , ψ — константы, не зависящие от температуры.

Если принять $\gamma=1$, $T_{\text{пл}}=493^\circ\text{K}$, то величины констант C и ψ оказываются равными: $C=16,4$ мин., $\psi=40^\circ\text{K}$.

Для обсуждаемого метода разделения накладывающихся тепловых эффектов допущение о характере суммирования q_1 и q_2 является наиболее спорным. Может быть сделано предположение о простой аддитивности тепловых эффектов

$$\dot{q} = \dot{q}_1(t) + \dot{q}_2(t), \quad (3)$$

где точка над величинами q_1 , q_2 и q означает, что рассматриваются не сами тепловые эффекты, а их интенсивности. Однако такое предположение, на наш взгляд, физически недостоверно, поскольку в процессе кристаллизации участвует не весь материал, а лишь его заполимеризованная часть, а в процессе полимеризации — только остаточный мономер. Поэтому истинной картине обсуждаемого явления в большей степени отвечает иной закон суммирования тепловых эффектов, а именно:

$$\dot{q} = Q_1 \beta(t) + Q_2 \beta(t) \dot{a}(t), \quad (4)$$

где введение во второе слагаемое множителя $\beta(t)$ отражает взаимное влияние процессов полимеризации и кристаллизации и имеет следующий на-

глаждый физический смысл: кристаллизуется только заполимеризованная часть массы образца. Ниже будет показано, что уравнение (4) гораздо лучше отражает наблюдаемую картину тепловыделений в исследованном диапазоне температур, нежели уравнение (3), которое не дает результатов, адекватных экспериментальным данным.

Результаты расчетов тепловых эффектов $q(t)$, найденных численным интегрированием уравнения (4) с учетом уравнений (1) и (2) для температур 160–190°, представлены на рис. 2, где крестиками изображены экспериментальные данные, сплошной линией – результаты расчета по

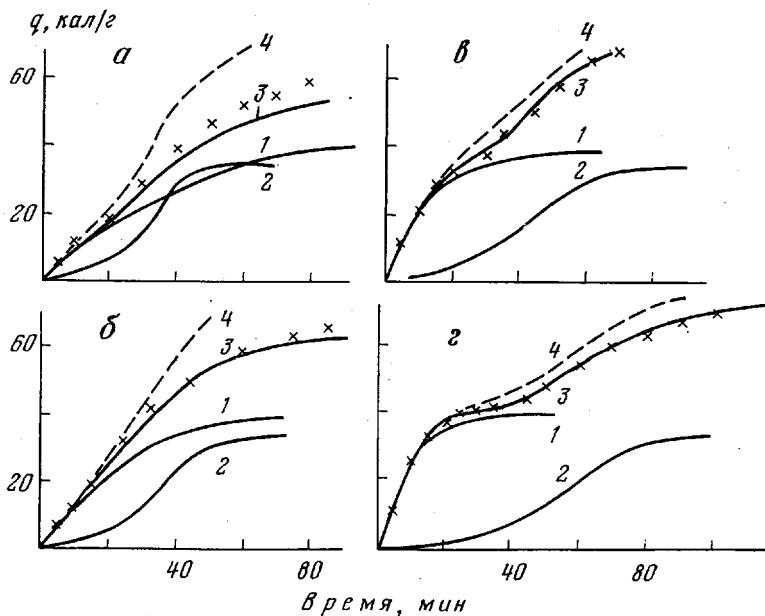


Рис. 2. Тепловые эффекты, наблюдавшиеся при 160 (а), 170 (б), 180 (в) и 190° (г):
1 – q_1 , 2 – q_2 , 3 – расчет по формуле (4), 4 – расчет по формуле (3)

описанному выше методу, пунктиром показаны результаты расчетов, выполненных по простой аддитивной схеме, т. е. по уравнению (3). Очевидно, что этот подход не дает удовлетворительных результатов, что является следствием неадекватности формулы (3). Что касается результатов расчета по предложенной формуле (4), то они соответствуют экспериментальным данным. В частности, такой подход описывает постепенный переход от крайнего случая, когда процессы кристаллизации и полимеризации явно разделены, через область температур, где такое разделение постепенно вырождается и вплоть до низких температур, при которых без привлечения описанных выше аналитических методов совершенно невозможно разделение тепловых эффектов полимеризации и кристаллизации, ибо оба эти процессы протекают в одном временном диапазоне.

Проблему разделения тепловых эффектов полимеризации и кристаллизации рассматривали также в работе [6], где для выделения кинетики кристаллизации по ходу адиабатического процесса был применен гравиметрический метод. Как следует из вышеизложенного, в отличие от работы [6] нами изучен изотермический процесс, а разделение эффектов, связанных с полимеризацией и кристаллизацией, осуществляли полностью в рамках калориметрических (непрерывных) методов, что существенно упрощает методическую сторону работы.

Таким образом, метод разделения процессов полимеризации и одновременно протекающей с ней кристаллизации образующегося полимера поз-

воляет правильно описать наблюдаемые процессы для изученного объекта и может быть применен для различных полимерных систем, кристаллизующихся в ходе полимеризации. Такое описание, однако, требует обязательного учета взаимного влияния параллельно протекающих процессов.

Отдел физики полимеров
УНЦ АН СССР
Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
23 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *O. Vichterle, Я. Шебенда, Я. Краличек*, Химия и технология полимеров, 1961, № 7, 39.
 2. *A. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. Н. Иванова, З. С. Андрианова*, Высокомолек. соед., A21, 632, 1979.
 3. *O. Wichterle, J. Tomka, J. Sebenda*, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 610, 1964.
 4. *G. Fabbri, G. Talamini*, Polymer Letters, 13, 469, 1975.
 5. *М. Ф. Бухина*, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
 6. *Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. А. Котельников, С. П. Дастан, Т. В. Волкова*, Высокомолек. соед., B20, 206, 1978.
-