

УДК 541.64:539.55

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДОДЕКАЛАКТАМА**

***Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Иванова С. Л.,
Корчагина М. А.***

Разработаны теоретические представления и получены математические соотношения, описывающие нарастание вязкости реакционных масс в процессах ионной полимеризации в блоке и учитывающие гомогенный или гетерогенный характер реакции. Полученные выводы экспериментально подтверждены на примере активированной анионной полимеризации додекалактама.

Процессы полимеризации сопровождаются значительными изменениями вязкости реакционной среды. Эти изменения составляют многие десятичные порядки, поскольку при полимеризации возможен переход от легко-подвижной жидкости до стеклообразного или даже кристаллического тела. Хотя нарастание вязкости в процессе роста цепи — тривиальный факт, с которым повседневно сталкиваются в технологии синтеза полимеров, количественные исследования этого явления чрезвычайно немногочисленны [1—4] и ограничиваются простой констатацией наблюдаемых изменений вязкости во времени $\eta(t)$. Между тем интерес представляет прежде всего рассмотрение зависимости $\eta(t)$ как следствия кинетики той или иной конкретной реакции и сопоставление наблюдаемых изменений вязкости с основными кинетическими факторами — температурой, концентрацией катализатора и фазовым состоянием системы. Такой подход позволяет не только предложить новый способ исследования хода реакции полимеризации, но и использовать вискозиметрическое изучение полимеризации как обоснованный физико-химический метод контроля и регулирования технологического процесса. В настоящей работе этот подход развивается на примере активированной анионной полимеризации додекалактама; использование этого мономера обусловлено тем, что полимеризация додекалактама происходит практически со 100%-ным выходом полимера; тепловой эффект реакции невелик; полимеризация происходит весьма быстро. Существенно также, что формально-кинетические закономерности этой реакции были изучены ранее [5] и они оказались весьма простыми. Однако общий методологический подход к вискозиметрическому анализу полимеризации, развиваемый ниже на примере активированной анионной полимеризации додекалактама, имеет значение для различных процессов образования полимеров.

Теоретические основания. Возрастание вязкости в процессе полимеризации обусловлено как увеличением длины полимерных цепей, так и возрастанием концентрации макромолекул в реакционной массе. Конкретные зависимости вязкости от длины цепей полимера и концентрации определяются физической природой реакционной системы, а именно: является ли она раствором или суспензией, протекает ли реакция полимеризации гомогенно или гетерогенно. А закономерности изменения длины цепи и концентрация в свою очередь определяются кинетикой конкретного процесса полимеризации.

Одним из простых модельных случаев является ионная полимеризация, когда образующийся полимер растворим или частично растворим в собственном мономере и число активных центров, на которых происходит рост цепи, не изменяется во времени. Для этой модельной схемы при концентрации активных центров $[A]$ и исходной концентрации мономера $[M]_0$ конечное значение среднечисленной степени полимеризации \bar{N}_∞ равно $[M]_0/[A]$. Если в некоторый момент времени t текущая концентрация мономера равна $[M]$, т. е. степень превращения $\beta = ([M]_0 - [M])/[M]_0$, то текущее значение среднечисленной степени полимеризации $\bar{N} = ([M]_0 - [M])/[A] = \beta \bar{N}_\infty$. При этом весовая доля образующегося полимера φ представляет собой отношение концентрации мономерных звеньев, вошедших в полимерную цепь, к их полной (исходной) концентрации, т. е. $\varphi = ([M]_0 - [M])/[M]_0 = \beta$.

Этой простой модельной схеме с хорошим приближением отвечает случай активированной анионной полимеризации лактамов, по крайней мере на начальных стадиях реакции, когда можно пренебречь обменными реакциями переамидирования и не учитывать возможность перехода от гомо- к гетерофазному характеру реакции, даже если она проводится ниже температуры плавления полимера [6].

В самом общем случае вязкость η раствора (каковым является реакционная масса) определяется двумя факторами — длиной цепи полимера и его концентрацией, т. е. $\eta = f(\bar{N}, \varphi)$. Вид этой функции может быть различным, и в литературе обсуждаются [7] самые разнообразные аналитические представления функции $f(\bar{N}, c)$. Так, вязкость полимерного раствора можно выразить следующим соотношением:

$$\eta = K \varphi^b \bar{N}^a, \quad (1)$$

где K , b и a — константы.

С учетом соотношения между степенью превращения и молекулярной массой образующегося полимера формула (1) для обсуждаемой модели ионной полимеризации приобретает вид

$$\eta = K_1 \beta^b (\beta/[A])^a \quad (2)$$

Записанное соотношение в случае изотермической полимеризации решает вопрос о характере зависимости $\eta(\beta)$. Но в действительности реакции полимеризации протекают со значительными экзотермическими эффектами, поэтому неизотермичностью анализируемого процесса в общем случае пренебречь нельзя. С учетом этого обстоятельства формулу (2) следует записать, введя в нее член, отражающий температурную зависимость вязкости. Тогда

$$\eta = K_2 \beta^b (\beta/[A])^a \exp(E/RT), \quad (3)$$

где E — энергия активации вязкого течения, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, K_2 — постоянная, объединяющая ранее введенные константы.

Для целей настоящего рассмотрения существенную роль играет возможность установления однозначного (при адиабатических условиях проведения реакции) соответствия между T и β . Действительно, пусть полное возрастание температуры по сравнению с исходной T_0 при $\beta=1$ составляет Δ . Тогда

$$T = T_0 + \beta \Delta \quad (4)$$

Подстановка формулы (4) в (3) и использование неравенства $E\Delta\beta/RT_0^2 \ll 1$ позволяет представить формулу (3) в следующей форме:

$$\eta = \eta_0' \beta^b (\beta/[A])^a \left(1 - \frac{E\Delta}{RT_0^2} \beta \right), \quad (5)$$

где $\eta_0' = K_2 \exp(E/RT_0)$.

Для того чтобы получить конечное соотношение, т. е. зависимость η от времени t , необходимо найти $\beta(t)$, т. е. рассмотреть и решить кинетическое уравнение для β .

Если не считать усложнений, возникающих при глубоких степенях превращения (таких, как изменение энергии активации [5] или автокаталитические эффекты [8]), то в простейшем случае кинетическое уравнение зависимости β от t представляется уравнением первого порядка по β , но при его формулировке обязательно следует учесть принципиальную неизотермичность полимеризации, так что

$$d\beta/dt = K_0' (1-\beta) \exp(-U/RT), \quad (6)$$

где K_0' — константа, U — энергия активации полимеризации.

Для решения этого уравнения следует воспользоваться формулой (4) и учесть, что $U\Delta\beta/RT_0^2 \ll 1$. Это позволяет представить формулу (6) в виде

$$d\beta/dt = K_0 (1-\beta) (1+m\beta), \quad (7)$$

где $K_0 = K_0' \exp(-U/RT_0)$ — начальная скорость реакции при $T=T_0$, а через m обозначен комплекс $U\Delta/RT_0^2$.

Решение уравнения (7) с учетом граничного условия $\beta=0$ при $t=0$ имеет вид

$$\beta = \frac{\exp[K_0 t(1+m)] - 1}{\exp[K_0 t(1+m)] + m} \quad (8)$$

Таким образом, формулы (5) и (8) решают поставленную задачу, показывая, каким образом η зависит от t .

Для начальной стадии полимеризации можно существенно упростить формулы (5) и (8), разлагая экспоненциальные члены в ряды и сохраняя только линейные слагаемые. Тогда формула (8) при малых $K_0 t$ запишется следующим образом:

$$\beta = K_0 t, \quad (9)$$

и конечная формула для $\eta(t)$ примет вид

$$\eta = \eta_0' K_0^{a+b} [A]^{-a} t^{a+b} \left(1 - \frac{E\Delta K_0}{RT_0^2} t \right) \quad (10)$$

или с учетом того, что $K_0 \sim [A]$ [5]

$$\eta = \eta_0'' [A]^b t^{a+b} \left(1 - \frac{E\Delta K_0}{RT_0^2} t \right), \quad (11)$$

где η_0'' объединяет ранее введенные константы.

Эта формула в явном и достаточно простом виде показывает влияние основных параметров процесса на ожидаемый характер роста вязкости во времени, по крайней мере на начальных стадиях ионной полимеризации.

Из полученного результата вытекает ряд интересных следствий. Так, проследим за характером зависимости η от исходной температуры процесса T_0 и концентрации активных центров $[A]$.

Величина T_0 входит в выражения для η_0'' и K_0 . Поэтому влияние T_0 на ход зависимости $\eta(t)$ не выражается простым образом. Если же пренебречь $(E\Delta/RT_0^2)K_0 t$ по сравнению с единицей и сопоставить между собой значения вязкости, заметно превосходящие η_0'' , то можно получить следующую формулу:

$$\eta \sim \left(e^{-\frac{(a+b)U-E}{RT_0}} \right) t^{a+b} \quad (12)$$

Тогда можно определить некоторое «эффективное» значение энергии активации по величинам вязкости реакционной массы η^* при некотором произвольно выбранном времени полимеризации ($t=\text{const}$). При построении

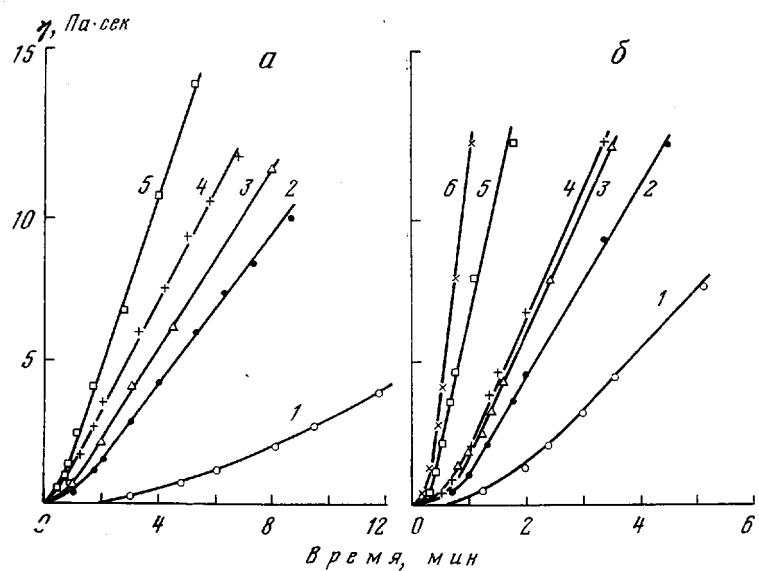


Рис. 1. Изменение вязкости в процессе активированной анионной полимеризации додекалактама при $T_0=160$ (a) и 180° (б); $[A]=0,35$ (1), 0,5 (2); 0,6 (3); 0,75 (4); 1,0 (5); 1,25 мол.-% (6)

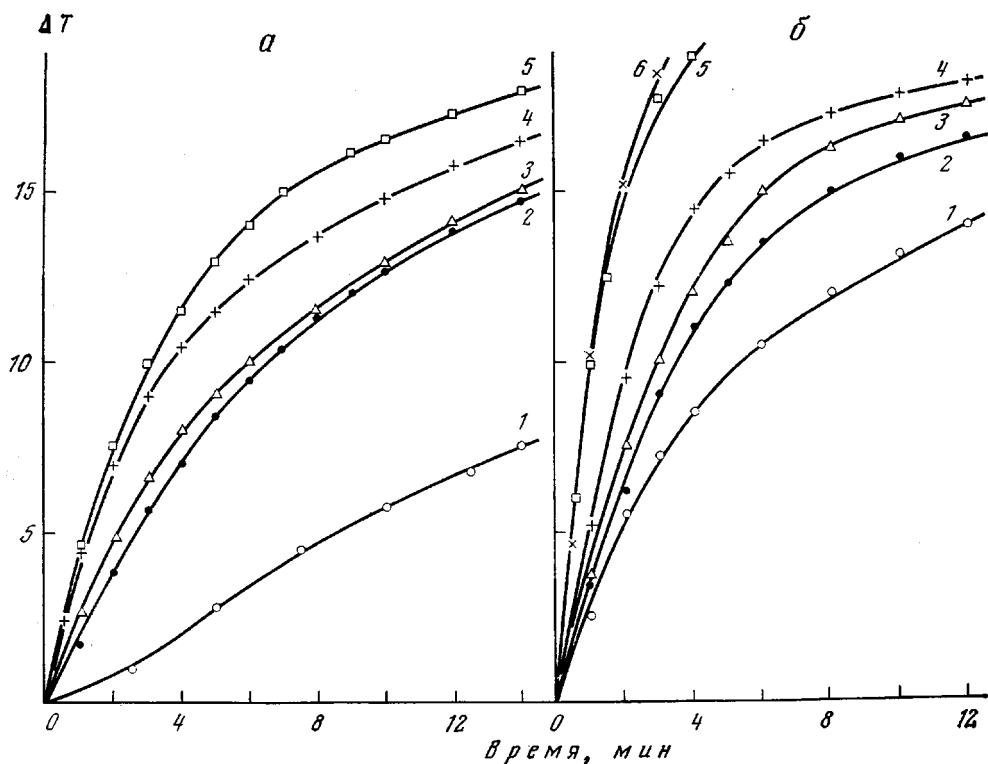


Рис. 2. Возрастание температуры в процессе активированной анионной полимеризации додекалактама при $T_0=160$ (a) и 180° (б). Обозначения как на рис. 1

нии зависимости $\eta^*(T_0)$ в координатах $\ln \eta^* - T_0^{-1} E_{\text{ак}}$ определится следующим образом:

$$E_{\text{ак}} = (a+b)U - E \quad (13)$$

Если же интерес представляет оценка влияния температуры на длительность процесса, необходимую для достижения заданного уровня вязкости, то из формулы (12) непосредственно видно, что соответствующее значение энергии активации

$$E'_{\text{ак}} = U - \frac{E}{a+b} \quad (13a)$$

Величина $[A]$ влияет на зависимость $\eta(t)$, входя в K_0 и N_∞ , и после преобразований в явном виде выражается степенной функцией, как это записано в формуле (11).

Все эти следствия развитой теории изменения вязкости при ионной полимеризации могут быть подвергнуты экспериментальной проверке, что и составляет одну из задач настоящей работы.

Исследование кинетических закономерностей и измерение вязкости реакционной массы в процессе анионной полимеризации додекалактама проводили на установке, сочетающей термометрический и вискозиметрический методы [9, 10]. Цель экспери-

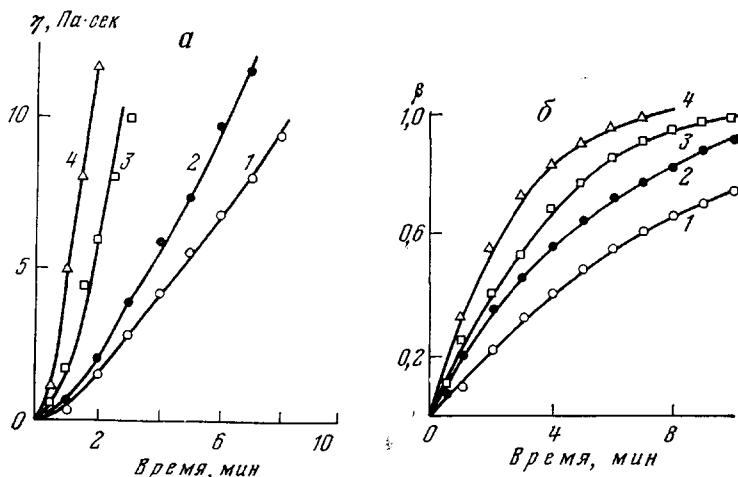


Рис. 3. Изменение вязкости (а) и степени превращения (б) при начальных температурах реакции: 160 (1), 170 (2), 180 (3) и 190° (4); $[A] = 0,5 \text{ мол. \%}$

ментов заключалась в получении параллельных зависимостей вязкости $\eta(t)$ и температуры $T(t)$ реакционной массы от времени полимеризации t .

Методика экспериментов заключалась в следующем. В измерительной ячейке, представляющей собой сферический сосуд объемом $\sim 260 \text{ см}^3$, устанавливали датчики температуры (термопара) и вязкости (ультразвуковой датчик), регистрирующие указанные параметры в центре ячейки. Измерительную ячейку помещали в терmostат. Для создания адиабатических условий температура терmostата в процессе реакции автоматически выравнивалась по температуре реакционной массы для устранения теплоотвода от реакционного объема.

Опыты проводили с обычной для активированной анионной полимеризации лактамов катализитической системой. В качестве катализатора использовали натриевую соль капролактама, а в качестве активатора — N-ацетил-ε-капролактам. Начальную температуру реакции изменяли в диапазоне 160–190°, а концентрацию катализитической системы — 0,35–1,25 мол. % (0,0175–0,675 моль/л).

Основные экспериментальные результаты показаны на рис. 1–3, где приведены типичные зависимости $\eta(t)$, $T(t)$ и $\beta(t)$ для различных условий проведения полимеризации. Степень превращения определяли по формуле $\beta = (T - T_0)/\Delta$. Измерения $\eta(t)$ не доходили до конца полимеризации, охватывая диапазон значений $\beta < 0,6$. Верхний предел измеряемых значений вязкости составлял ~ 15 –20 Па·сек, что определяется конструктивными особенностями использованного прибора. Это довольно высокий уровень вязкости, реально отвечающий пределу возможностей свободной заливки при получении изделий методом химического формования. Экспериментальная ошибка при определении вязкости не превышала 10%.

Основной интерес представляет экспериментальное установление зависимостей скорости нарастания вязкости от концентрации центров роста макромолекулярных цепей $[A]$ и начальной температуры реакции T_0 и их сравнение с теоретически предсказанными. Прежде всего для данной системы следовало независимыми экспериментами определить величины показателей a и b , входящие в формулу (11). Так как рассматривается начальная стадия полимеризации, то можно полагать, что вязкость полимеров является линейной функцией их молекулярной массы, т. е. $a \approx 1,0$.

Показатель степени в концентрационной зависимости вязкости необходимо определить независимо. Как показано на рис. 4, вязкость раствора

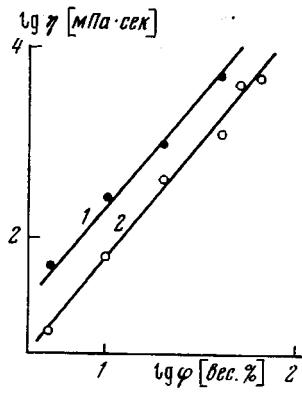


Рис. 4

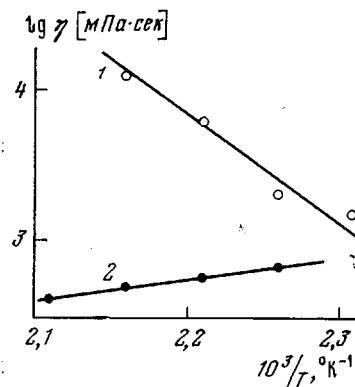


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость вязкости раствора ПА-12 в додекалактаме от концентрации полимера при 170 (1) и 200° (2)

Рис. 5. Зависимость вязкости реакционной массы через 2 мин. после начала реакции (1) и вязкости 20%-ного раствора ПА-12 в додекалактаме (2) от температуры; $[A]=0,5$ мол. %

ров полидодеканамида (ПА-12) в додекалактаме является степенной функцией концентрации с показателем степени $\sim 2,3$, т. е. $b \approx 2,3$. Таким образом, следует ожидать, что вязкость реакционной массы должна быть степенной функцией времени полимеризации с показателем $a+b \approx 3,3$.

На рис. 5 в аррениусовых координатах приведена зависимость величины вязкости, которую достигает реакционная масса в течение 2 мин. полимеризации, от начальной температуры реакции. Для сравнения на этом же рисунке показана температурная зависимость вязкости 20%-ного раствора ПА-12 в додекалактаме. По наклону этих прямых определены $E_{\text{акт}}$ и энергия активации вязкого течения раствора E , которые оказались равными 32 и 6 ккал/моль соответственно. Если учесть, что энергия активации полимеризации додекалактама в этом диапазоне β равна 12 ккал/моль [2], то полученные величины находятся в хорошем соответствии с теоретически полученной в настоящей работе формулой (13) при $a+b \approx 3,3$.

Полученные теоретические результаты представляют возможность оценки констант a и b непосредственно из данных по изменению вязкости в процессе полимеризации (формула (11)). Сравнение определяемых таким образом величин a и b с найденными в независимом вискозиметрическом эксперименте представляет собой критерий справедливости теоретических констант.

Определение показателей степени осуществляли построением зависимостей $\eta(t)$ при $[A]=\text{const}$ (рис. 6) и $\eta([A])$ при $t=\text{const}$ (рис. 7) при малых глубинах превращения. Величины показателей степени оказались соответственно равными: $a \approx 0$ и $b \approx 2,3$ при $T_0=160^\circ$; $a \approx 1,0$ и $b \approx 2,3$ при $T_0=180^\circ$. Теоретически полученным формулам, выведенным на основании изучения реологических свойств растворов полиме-

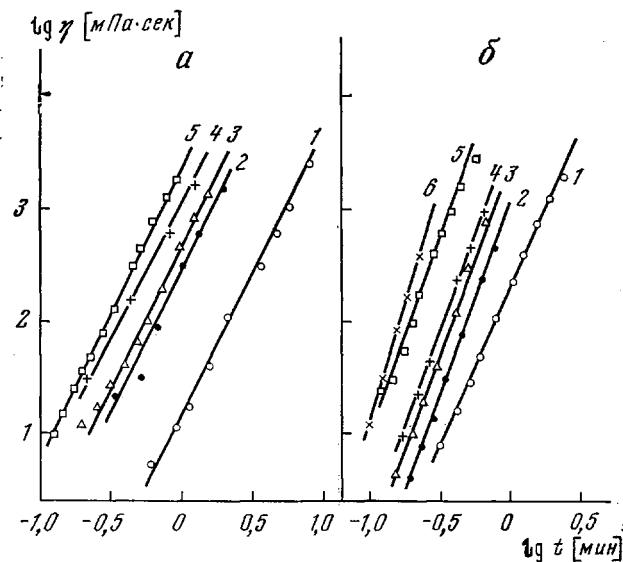


Рис. 6. Зависимость вязкости реакционной массы от времени полимеризации при $T_0=160$ (*a*) и 180° (*b*) в двойных логарифмических координатах. Обозначения как на рис. 1

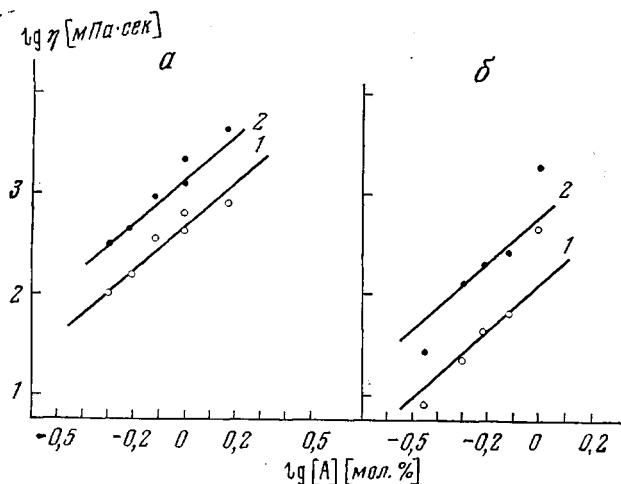


Рис. 7. Зависимость вязкости, которой достигает реакционная масса через 0,63 (1) и 1 мин. (2) после начала реакции при $T_0=160$ (*a*) и 180° (*b*), от концентрации катализитической системы

ров, отвечает значение $a+b \approx 3,3$ характерное для $T_0=180^\circ$, т. е. теория полностью выполняется для этой температуры. В этой связи обращает на себя внимание снижение темпа нарастания вязкости при проведении процесса при $T_0=160^\circ$, поскольку в этом диапазоне температур $a=0$. В этом случае, как видно из формулы (1), вязкость полимеризующейся массы в рассматриваемом диапазоне β не зависит от молекулярной массы образующегося полимера. Такое положение возможно лишь в том случае, когда реакционная смесь представляет собой двухфазную систему — сусpenзию образующихся макромолекул в среде мономера, вязкость которой зависит только от концентрации коллоидных частиц образующегося полимера.

В этом случае скорость нарастания вязкости должна уменьшаться, поскольку реакция полимеризации становится гетерофазной. Предположение подтверждается независимыми экспериментами, позволившими построить диаграммы фазового состояния растворов полиамидов в собственных лактамах [11, 12].

Изменение температуры реакционной массы при увеличении концентрации полимера в ней при полимеризации (путь реакции) в предположении постоянства молекулярной массы образующегося полимера показано пунктирными линиями на диаграмме фазового состояния системы ПА-12 – додекалактам (рис. 8). Методика построения фазовой диаграммы описана в работе [12]. Как видно из рис. 8, при $T_0=160^\circ$ реакционная масса на начальных стадиях реакции действительно пересекает бинодаль

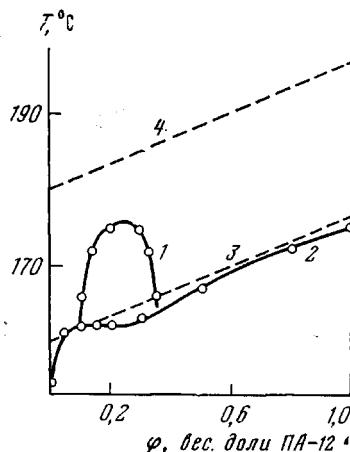


Рис. 8. Диаграмма, характеризующая изменение температуры и состава полимеризующейся массы с учетом ее фазового состояния:

1 — бинодаль; 2 — линия ликвидуса; 3, 4 — изменение температуры и состава реакционной массы в процессе полимеризации при $T_0=160$ и 180° соответственно

и попадает в область аморфной несовместимости фаз, обогащенных полимером и мономером соответственно. В то же время при $T_0=180^\circ$ вся реакция образования полимера протекает выше бинодали в области однодоменного раствора. Эти результаты показывают, что реологический метод исследования полимеризующихся масс и разработанные теоретические основы использования этого метода, помимо изучения кинетических закономерностей реакций, позволяют определять фазовое состояние полимеризующихся масс и, следовательно, судить о гомофазном или гетерофазном характере процессов образования полимеров.

Таким образом, разработанные теоретические представления и их экспериментальное подтверждение позволяют выработать общий подход к рассмотрению изменений вязкости реакционных систем в процессах ионной полимеризации.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
14 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Емельянов, А. А. Голубев, А. В. Рябов, Е. А. Беляева, Высокомолек. соед., А16, 2426, 1974.
- Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Н. Ф. Симонова, Высокомолек. соед., Б17, 163, 1975.
- B. Berger, J. Appl. Polymer. Sci., 9, 2887, 1965.
- С. А. Городинская, Н. В. Андриасян, Ю. И. Трохин, Вестник Киевского политехн. ин-та, серия хим. маш. и технологии, Изд-во Киевского гос. ун-та, 1974, № 11, 32.
- А. Я. Малкин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, Высокомолек. соед., А19, 2224, 1977.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, «Наука», 1962.

7. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 209.
 8. А. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. И. Иванова, З. С. Андрианова, Высокомолек. соед., А21, 458, 1979.
 9. М. А. Корчагина, С. Л. Иванова, С. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, Пласт. массы, 1979, № 2, 53.
 10. С. Г. Куличихин, Н. Н. Аедеев, А. Е. Чалых, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б20, 842, 1978.
 11. С. Г. Куличихин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, А. Я. Малкин, Докл. АН СССР, 243, 156, 1978.
 12. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Н. Н. Аедеев, Г. М. Талалаева, С. Л. Иванова, Л. И. Шерышева, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., Б21, 621, 1979.
-

VISCOMETRIC STUDY OF THE PROCESS OF THE POLYMERIZATION OF DODECALACTAME

Malkin A.Ya., Kulitchikhin S.G., Ivanova S.L., Kortchagina M.A.

Summary

The theoretical conceptions and mathematical relations describing the increase of the viscosity of the reacting masses in the processes of the ionic polymerization in bulk have been developed taking the homogeneous or heterogeneous character of the reaction into consideration. The conclusions obtained are experimentally confirmed for the activated anionic polymerization of dodecalactame.
