

9. R. G. Snyder, J. Clum. Phys., 47, 1316, 1967.
  10. H. Schonkem, I. P. Luongo, Macromolecules, 2, 364, 1969.
  11. V. Petraccone, G. Allegra, P. Corradini, J. Polymer Sci., C 38, 419, 1972.
  12. П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
  13. И. И. Новак, Е. С. Цобкало, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., A20, 17, 1978.
  14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 1621, 1976.
  15. И. И. Новак, Вестник Лен. гос. ун-та, № 22, вып. 4, 43, 1957.
- 

УДК 541.64:536.6

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА, СОПРОВОЖДАЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

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

В работе [1] нами был предложен метод разделения экспериментально наблюдаемых тепловых эффектов при анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, сопровождаемой кристаллизацией образующегося полимера.

Приемом, позволяющим разделить тепловые эффекты, являлось определение констант соответствующих кинетических процессов в той области температур, в которой разделение полного теплового эффекта  $q(t)$  на составляющие проводится однозначным образом с последующей экстраполяцией значений полученных аналитических функций, представляющих скорости полимеризации и кристаллизации в область низких температур, где обсуждаемые процессы протекают с наложением друг на друга.

Путем количественного анализа калориметрических данных, полученных в изотермических условиях, было предложено и подтверждено макрокинетическое уравнение, учитывающее взаимное влияние полимеризации и кристаллизации

$$\dot{q}(t) = Q_1 \dot{\beta}(t) + Q_2 \beta(t) \dot{\alpha}(t), \quad (1)$$

где  $q(t)$  — суммарная мощность тепловыделения при образовании полимера;  $\beta(t)$  и  $\alpha(t)$  — степени полимеризации и кристаллизации соответственно, причем  $Q_1$  — полный тепловой эффект процесса полимеризации;  $Q_2$  — тепловой эффект процесса кристаллизации.

При этом использовавшиеся аналитические выражения относились к конкретному составу реакционной системы, с которой проводили эксперименты в работе [1]. Между тем интерес представляет общий вопрос о соответствии кинетических уравнений процессов, установленных независимо при варьировании концентрации катализатора с тепловыми эффектами, наблюдаемыми при одновременном протекании процессов полимеризации и кристаллизации. Поэтому целью настоящей работы было распространение ранее предложенной методики на случай образования поликапроамида по реакции анионной активированной полимеризации с использованием общего кинетического уравнения, предложенного в работе [2].

Исследовали  $\epsilon$ -капролактам ГОСТ 7850-74, анионную полимеризацию которого проводили в атмосфере аргона по обычной двухреакторной схеме. Методика подробно изложена в работе [1]. Катализатором служил металлический натрий, активатором — 2,4-толуилендиизоцианат. Изотермическую полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили при следующих концентрациях катализатора [K] и активатора [A]: [K] =

$=[A]=3,2 \cdot 10^{-2}; 4,49 \cdot 10^{-2}; 6,32 \cdot 10^{-2}; 8,97 \cdot 10^{-2}$  моль/л (0,35; 0,5; 0,7; 1,0 мол.%) в интервале температур 160–190°. Тепловые эффекты оценивали калориметрическим методом, разброс экспериментальных данных достигал  $\pm 8\%$  от среднего значения интенсивности тепловыделений, поэтому каждый опыт повторяли не менее шести раз.

В работе [2] было показано, что полимеризация капролактама в присутствии активаторов с различной функциональностью проходит с автоускорением.

Поэтому для описания кинетики полимеризации  $\epsilon$ -капролактама использовали ранее полученное кинетическое уравнение, записываемое в виде

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 e^{-U/RT} (1-\beta) (1+c_0\beta), \quad (2)$$

где  $\beta$  – степень превращения, пропорциональная тепловому эффекту  $q_1(t)$ ;  $k_0$ ,  $c_0$  – кинетические константы;  $U$  – энергия активации процесса полимеризации;  $T$  – температура, °К.

Таблица 1  
Значение кинетических констант процесса полимеризации  
для разных концентраций катализатора  
( $Q_1=35$  ккал/г)

Концентрация катализатора [К], мол. %	$k_0 \cdot 10^{-6}$ , мин <sup>-1</sup>	$c_0$	$c_i = (c_0 + 1)k_0 e^{-U/RT}$ , мин <sup>-1</sup>
0,35	2,1	12	0,24
0,5	3,2	9,5	0,31
0,7	6,2	5,6	0,38
1,0	12	3	0,44

Таблица 2  
Константы температурной зависимости характеристического времени кристаллизации поликарбамида, полученного при различных концентрациях катализатора

[К] · 10 <sup>2</sup> моль/л (мол. %)	$C$ , мин.	$\Psi$ , К
3,2(0,35)	10,0	63,9
4,49(0,5)	2,5	90,0
6,32(0,7)	1,2	100,0
8,97(1,0)	0,7	131,3

Величину энергии активации принимали равной 17 ккал/моль. Это уравнение интегрируется до конца для изотермического случая полимеризации, что дает

$$\beta = 1 - \frac{c_0 + 1}{c_0 + e^{c_i t}} \quad (3)$$

где  $c_i = (c_0 + 1)k_0 e^{-U/RT}$ .

Наилучшее совпадение результатов расчета по формуле (3) с экспериментальными данными было получено при  $T=190^\circ$  и различных концентрациях катализатора и активатора при значениях констант, приведенных в табл. 1.

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 (рис. 1).

Для описания кинетики кристаллизации использовали стандартное уравнение Аврами, записываемое в следующем виде:

$$\alpha = 1 - \exp[-(t/t_0)^n], \quad (4)$$

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

Величины  $t_0$  и  $n$  для  $190^\circ$ , где процесс кристаллизации отделен от полимеризации, находили перестроением экспериментальных данных в коорди-

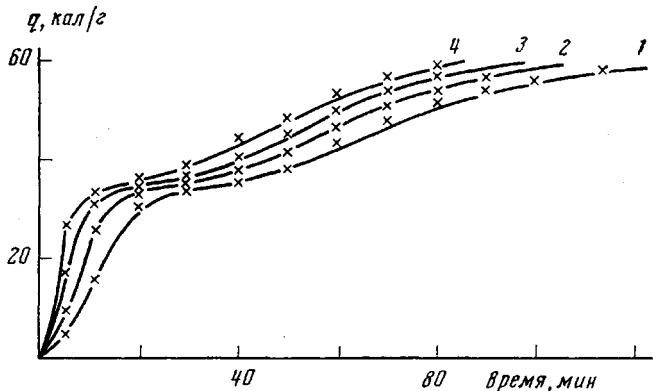


Рис. 1

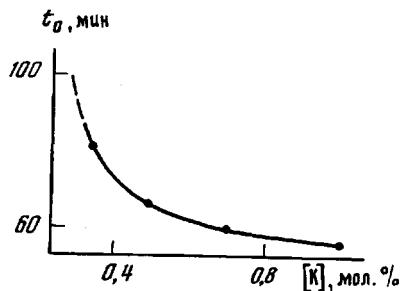


Рис. 2

Рис. 1. Тепловые эффекты при температуре  $190^\circ$  и концентрациях катализатора:  $3,2 \cdot 10^{-2}$  (1);  $4,49 \cdot 10^{-2}$  (2);  $6,32 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $8,97 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4); точки — расчетные данные; кривые — эксперимент

Рис. 2. Зависимость  $t_0$  от концентрации катализатора при  $190^\circ$

натах Аврами для различных концентраций катализатора. Как показали расчеты, константа  $n$  остается постоянной для всех концентраций катализатора ( $n=3$ ).

Зависимость  $t_0$  от концентрации катализатора (рис. 2) описывается следующей эмпирической формулой:

$$t_0 = 56 + \frac{1}{[K]^m} \quad (5)$$

Оказалось, что показатель степени  $m$ , входящий в эту эмпирическую формулу, совпадает с показателем степени в уравнении Аврами (что может быть и случайным фактом).

Параметром, характеризующим скорость кристаллизации, служило характеристическое время [3]

$$t_a = C \exp \left[ \frac{U}{RT} + \frac{\Psi T_{пл}^{\alpha}}{T(T_{пл}-T)^{\alpha}} \right] \quad (6)$$

где  $t_a$  — время, за которое происходит доля  $a$  процесса кристаллизации;  $C$  и  $\Psi$  — константы;  $T_{пл}$  — температура плавления, для поликарбоната равная  $220^\circ$ .

Как следует из уравнения (6), температурная зависимость скорости кристаллизации складывается из двух составляющих. При небольших степенях переохлаждения, характерных для проводимых опытов, можно пренебречь первой составляющей. Принимая  $\alpha=1$  и  $a=0,63$ , зависимость (6) можно записать в виде

$$t_{0,63}=C \exp \left[ \frac{\psi T_{\text{пл}}}{T(T_{\text{пл}}-T)} \right] \quad (7)$$

Для нахождения величин  $C$  и  $\psi$  при данной температуре определили такое характеристическое время  $t_{0,63}$ , при котором достигается наилучшее соответствие между экспериментальными данными по суммарному тепловому эффекту  $q(t)$  при различных температурах и концентрациях катализатора и данными, рассчитанными путем численного интегрирования

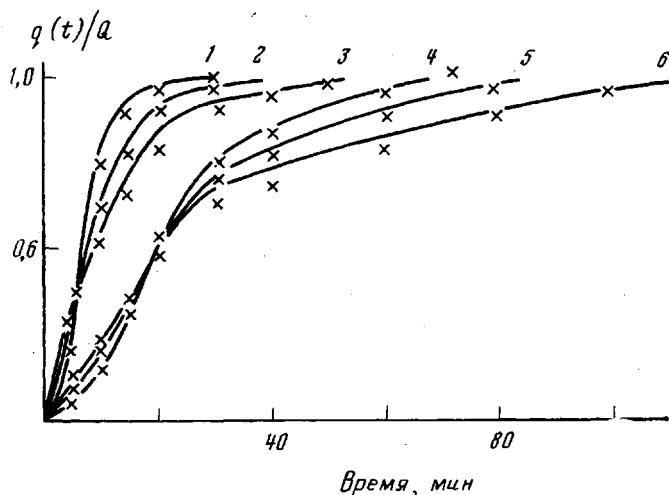


Рис. 3

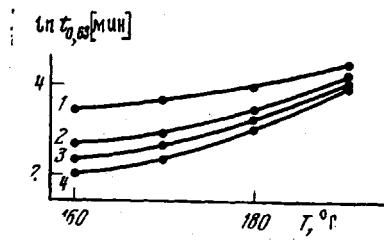


Рис. 4

Рис. 3. Тепловые эффекты, отнесенные к полному тепловому эффекту процесса образования полимера при  $[K]=3,2 \cdot 10^{-2}$  (1–3) и  $6,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4–6) при  $160$  (1, 4),  $170$  (2, 5) и  $180$  (3, 6)

Рис. 4. Зависимость  $\ln t_{0,63}$  от температуры при концентрациях катализатора:  $3,2 \cdot 10^{-2}$  (1);  $4,49 \cdot 10^{-2}$  (2),  $6,32 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $8,97 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4)

выражения (4). Примеры такого соответствия показаны на рис. 3. На рис. 4 приведена зависимость  $\ln t_{0,63}$  от температуры. Перестроив данные рис. 4 в координатах  $\ln t_{0,63} - \frac{T_{\text{пл}}}{T(T_{\text{пл}}-T)}$ , определяли искомые константы.

Значения  $\psi$  и  $C$  в зависимости от концентрации  $[K]$  приведены в табл. 2.

Как следует из приведенных данных, скорость кристаллизации возвращается с увеличением концентрации катализатора, т. е. с уменьшением молекулярной массы образующегося полимера, что согласуется с работой [4].

Таким образом, в данной работе показана возможность применения ранее предложенной методики по разделению суммарного теплового эффекта процесса активированной анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама на

составляющие при варьировании условий ведения процесса в широких пределах, исходя из общих кинетических закономерностей основных физико-химических процессов. Это позволило количественно описать закономерности кристаллизации и связать их с концентрацией каталитической системы в области температур 160–190°.

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

Поступила в редакцию  
5 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Бегишев, С. А. Болгов, А. Я. Малкин, Н. И. Субботина, В. Г. Фролов, Высокомолек. соед., Б21, 714, 1979.
2. А. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. Н. Иванова, З. С. Андрианова, Высокомолек. соед., А21, 632, 1979.
3. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973, стр. 39.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 234.

---

УДК 541.64:539.2

### ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ «НЕВИДИМОК»

*Кrivobokov B. B., Frenkel' S. Ya.*

Проблема определения дифференциальных и интегральных кривых распределения по составу остается недостаточно разработанной, несмотря на то что в последние годы синтез и свойства сополимеров исследуются как в нашей стране, так и за рубежом.

В работе [1] было впервые предложено определять функции композиционной неоднородности сополимеров при помощи опытов по скоростной седиментации с регистрацией седиментирующей границы рефрактометрическими и абсорбционными оптическими системами.

В работе [2] был проведен анализ системы уравнений, описывающих седиментацию сополимера в подобных условиях, и получены функции распределения по составу для сополимера стирола с бутадиеном методом последовательных приближений. Однако эта методика может использоваться лишь в некоторых частных случаях.

Больбит [3] решил систему уравнений, описывающих изменения оптических параметров раствора сополимера в области седиментирующей границы, для общего случая. Им были получены выражения для  $dc/dS$  и  $dc_s/dS$ , где  $c$  — концентрация сополимера,  $c_1$  — концентрация первого компонента сополимера в области седиментирующей границы сополимера.

Нами был исследован образец блоксополимера типа А–В–А (стирол – бутадиен – стирол) с содержанием стирола в макромолекулярной цепи в среднем  $\alpha=28\%$  и  $M=80\,000$ . Опыты по седиментации были выполнены на ультракентрифуге МОМ-3170. Скорость вращения ротора — 55 000 об./мин. В опытах была использована стандартная односекторная кювета высотой 12 мм. Образец исследовали в циклогексане при 39°. Экспериментальные результаты получены с учетом диффузионного уширения и секториального разбавления [4]. Результаты обсчитывали как вручную, так и на ЭВМ \*.

---

\* Авторы благодарят А. А. Горбунова за предоставленную программу.