

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1981

УДК 541 (64+127):547.466.1

### РЕОКИНЕТИКА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА

*Малкин А. Я., Кулличихин С. Г., Фролов В. Г.,  
Демина М. И.*

На примере анионной активированной полимеризации капролактама показана возможность решения обратной реокинетической задачи с целью определения кинетических констант реакции. Использование реокинетического метода позволило сделать заключение об автокатализе анионной активированной полимеризации капролактама.

Реокинетические исследования полимеризации, т. е. изучение закономерностей изменения реологических свойств реакционной массы при образовании полимеров, получили в последнее время определенное распространение: вначале в форме чисто описательных наблюдений [1, 2], а затем в связи с рассмотрением нарастания вязкости как следствие кинетики реакции полимеризации [3–5]. Между тем реокинетические методы открывают новые возможности, если использовать их как способ решения обратной кинетической задачи — определения кинетических констант химической реакции исходя из результатов измерений реологических (в частности, вязкостных) свойств реакционной массы.

Настоящая статья посвящена изучению этого вопроса, т. е. возможности решения обратной реокинетической задачи на примере анионной активированной полимеризации капролактама, макрокинетические закономерности которой были изучены ранее [6]; последнее дает возможность объективной оценки достоверности результатов, получаемых реокинетическим методом.

Изучение кинетики нарастания вязкости при полимеризации проводили на комплексной установке, сочетающей термометрический и вискозиметрический методы контроля ход полимеризации в условиях проведения реакций, аналогичных адиабатическим [7]. В качестве катализатора использовали металлический натрий, а в качестве активатора — эквимольное ему количество *N*-ацетил-*ε*-капролактама. Опыты проводили при различных начальных температурах процесса (150–180°) и различных концентрациях каталитической системы [K] (26,7–89,0 моль/м<sup>3</sup>).

Типичные экспериментальные данные в виде зависимостей температуры адиабатической полимеризации *T*, степени превращения  $\beta$  и вязкости реакционной массы  $\eta$  от времени проведения полимеризации приведены на рис. 1. Аналогичные по смыслу данные получены также для других концентраций. Полученные экспериментальные результаты в целом качественно подобны ранее описанным [6], будучи следствием влияния основных кинетических факторов (начальной температуры реакции и концентрации системы) на скорость полимеризации.

Общий подход к анализу реокинетических закономерностей основан на предположении о том, что реакционную массу можно рассматривать как раствор (или дисперсию) образующегося полимера в собственном мономере или в растворителе. Тогда зависимость вязкости  $\eta$  реакционной массы от степени превращения  $\beta$  для начальных стадий ионной полимериза-

ции с неизменяющимся числом центров роста макромолекул, примером которой является анионная активированная полимеризация капролактама, можно записать в следующем виде [3]:

$$\eta = K \beta^{a+b}, \quad (1)$$

где  $K$  – константа, объединяющая различные реологические и кинетические постоянные;  $a$  и  $b$  – показатели степени зависимости вязкости раствора от молекулярной массы полимера и его концентрации соответственно.

Временная зависимость вязкости определяется видом кинетического уравнения  $\beta(t)$ . Общий подход к решению обратной реохимической задачи заключается в сопоставлении интегральных соотношений, отвечаю-

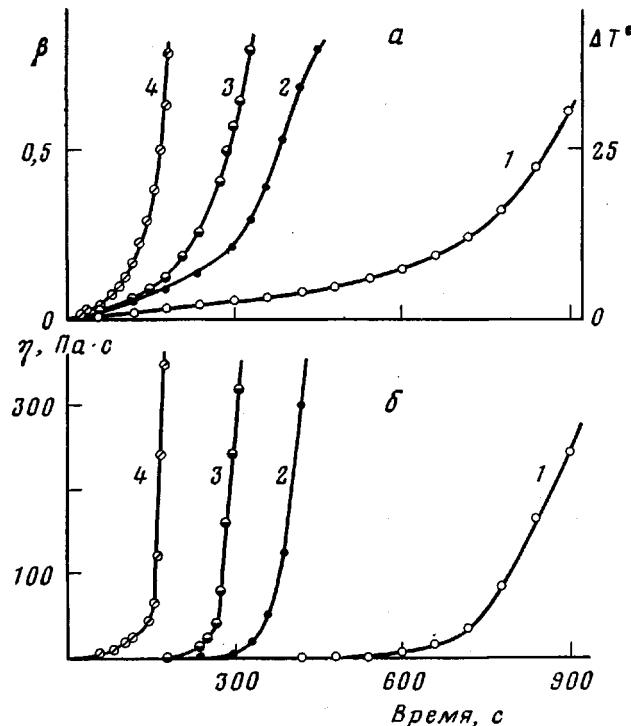


Рис. 1. Зависимость изменения температуры адиабатической полимеризации (а), а также вязкости реакционной массы (б) от времени проведения реакции.  $T_0=150$  (1), 160 (2), 170 (3) и 180° (4).  $[K]=28,7$  моль/м<sup>3</sup>

ших различным кинетическим уравнениям, с экспериментальными данными.

Очевидно, что использование функций  $\beta(t)$  разного вида приведет к различным предположениям относительно формы зависимости  $\eta(t)$ . В связи с этим рассмотрим три основные макрокинетические схемы, представляющие интерес для анионной активированной полимеризации капролактама, и получаемые из них зависимости  $\eta(t)$  сравним с экспериментом, что дает основание для выбора «правильной» функции  $\beta(t)$  и оценки входящих в нее констант.

**Изотермическая реакция первого порядка.** В этом случае кинетическое уравнение записывается следующим образом:

$$\dot{\beta} = k_0(1-\beta) \exp(-U/RT_0), \quad (2)$$

где  $k_0$  – константа скорости,  $U$  – энергия активации реакции,  $T_0$  – температура, при которой проводится полимеризация.

Для начальных стадий полимеризации

$$\beta(t) = k_0 t \exp(-U/RT_0) \quad (3)$$

Тогда вязкость реакционной массы должна изменяться во времени следующим образом:

$$\eta = K \{k_0 t \exp(-U/RT_0)\}^{a+b}, \quad (4)$$

т. е. вязкость является степенной функцией времени с показателем степени  $(a+b)$ , а величина «эффективной» энергии активации, определяющая зависимость вязкости от температуры проведения полимеризации, определяется при фиксированных значениях времени как

$$E_t = E - (a+b) U, \quad (5)$$

где  $E$  — энергия активации вязкого течения.

**Реакция первого порядка с адиабатическим ускорением.** Кинетическое уравнение для этого случая может быть записано следующим образом [4]:

$$\dot{\beta} = k_0 (1-\beta) (1+m\beta) \exp(-U/RT_0), \quad (6)$$

где  $m = U\Delta/RT_0^2$  ( $\Delta$  — полное возрастание температуры, обусловленное экзотермическим эффектом при проведении полимеризации в адиабатических условиях).  $T_0$  — начальная температура реакции. Его решение представляется в виде

$$\beta = \frac{\exp[(1+m)k_0't] - 1}{\exp[(1+m)k_0't] + m} \quad (7)$$

или

$$\ln \frac{1+m\beta}{1-\beta} = (1+m)k_0't, \quad (8)$$

где  $k_0' = k_0 \exp(-U/RT_0)$ . Нетрудно видеть, что если пренебречь адиабатическим ускорением реакции, что справедливо для начальных стадий полимеризации, то формула (7) сводится к простому линейному выражению, эквивалентному формуле (3)

$$\beta = k_0't \quad (9)$$

так что и итоговые формулы (4)–(5) сохранят свое значение.

**Автокатализическая реакция с адиабатическим ускорением.** При полимеризации по такому механизму кинетическое уравнение реакции приобретает вид

$$\dot{\beta} = k_0 (1-\beta) (1+m\beta) (1+c_0\beta) \exp(-U/RT_0), \quad (10)$$

где  $c_0$  — константа, отражающая эффект автокатализа. Применение уравнения такого типа для активированной анионной полимеризации капропактама было подробно обосновано в работе [6].

Решение этого уравнения может быть записано следующим образом:

$$\frac{(1+c_0\beta)^{c_0(1+m)}}{(1+m\beta)^{m(1+c_0)} (1-\beta)^{(c_0-m)}} = \exp[(1+c_0)(1+m)(c_0-m)k_0't] \quad (11)$$

или

$$\ln \left[ \frac{(1+c_0\beta)^{c_0(1+m)}}{(1+m\beta)^{m(1+c_0)} (1-\beta)^{(c_0-m)}} \right] = (1+c_0)(1+m)(c_0-m)k_0't \quad (12)$$

Для начальных стадий полимеризации при условии достаточно большой величины константы автокатализа ( $c_0\beta \gg 1$ ) можно получить приближенное выражение

$$\ln c_0\beta \approx (c_0-m)k_0't. \quad (13)$$

Тогда, согласно формуле (1), нарастание вязкости должно описываться соотношением

$$\ln \eta = A + (a+b)(c_0 - m) k_0 t \exp(-U/RT_0), \quad (14)$$

где константа  $A$  объединяет введенные постоянные и в действительности выражается как  $\ln K - (a+b)\ln c_0$ .

Здесь существенно, что записанные формулы получены в предположении достаточно большой величины константы автокатализа  $c_0$ , в результате чего даже для начальной стадии реакции  $\beta(t)$  носит экспоненциальный (как в формуле (13)), а не линейный характер. Тогда, согласно выражению (14), вязкость полимеризующейся системы является экспоненциальной

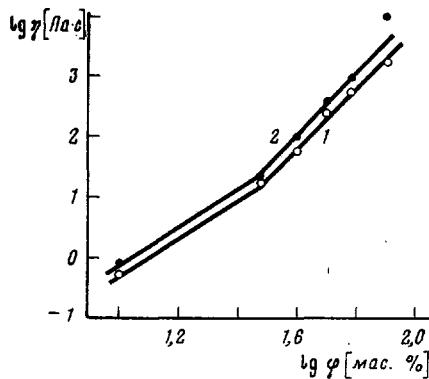


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости раствора поликарбамида в капролактаме от концентрации полимера при 180° (1) и 200° (2)

Рис. 3. Зависимость вязкости полимеризующейся массы от продолжительности реакции в двойных логарифмических координатах.  $[K]=26,7$  (1); 44,5 (2) и 62,3 моль/м<sup>3</sup> (3).  $T_0=170^\circ$

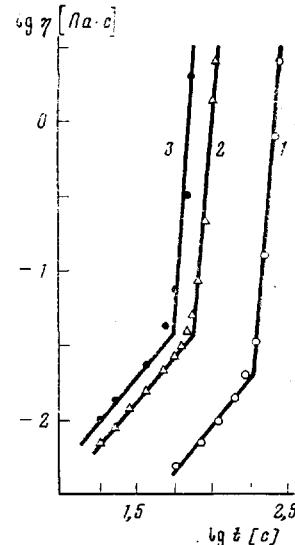


Рис. 3

функцией времени, причем экспонента включает в себя реологические свойства раствора образующегося полимера и значения кинетических констант полимеризации — константы скорости реакции  $k_0$ , автокатализа  $c_0$  и энергии активации химической реакции  $U$ .

Таким образом, проведенный анализ различных гипотетических схем показывает различие в предсказываемой закономерности нарастания вязкости в зависимости от кинетических закономерностей собственно реакции полимеризации. При протекании полимеризации по реакции первого порядка (даже при наличии небольшого адиабатического ускорения) на начальных стадиях реакции вязкость полимеризующейся системы может быть представлена в виде степенной функции времени с показателем степени  $a+b$ . Именно такой закономерности подчиняется процесс, весьма близкий к рассматриваемой реакции — активированная анионная полимеризация додекалактама [4]. Для проверки этого предположения применительно к полимеризации капролактама необходимо знание численных значений реологических констант  $a$  и  $b$ . Поскольку рассматриваются начальные стадии реакции, т. е. область невысоких молекулярных масс образующегося полимера, то можно полагать, что  $a=1$ . Определение величины показателя  $b$  требует независимого вискозиметрического эксперимента, результаты которого приведены на рис. 2. Как видно, концентрационная зависимость вязкости раствора поликарбамида в капролактаме

имеет обычный вид, и в интересующем нас диапазоне концентраций показатель  $b=6$ .

Зависимость вязкости полимеризующейся системы от продолжительности реакции в двойных логарифмических координатах приведена на рис. 3. Показатель степени, определяемый по наклону этой зависимости, оказался близким к 12, что почти в 2 раза превышает ожидаемое значение  $a+b=7$ , которое должно было бы наблюдаться при выполнении первой или второй из рассмотренных выше кинетических схем. Обработка температурной зависимости вязкости с учетом формулы (5) также дает завышенные значения эффективной энергии активации. Из этого следует, что

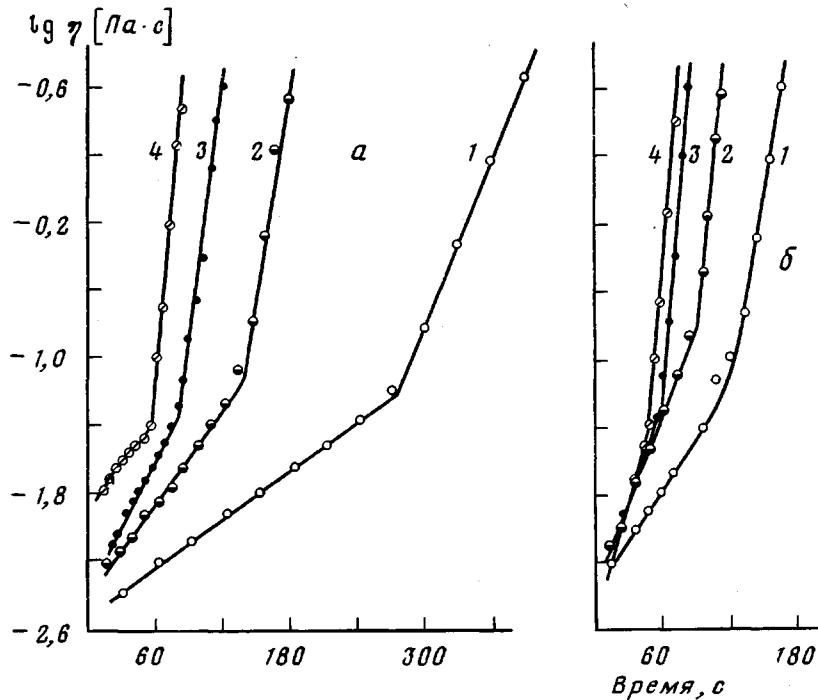


Рис. 4. Зависимость вязкости реакционной массы от продолжительности реакции при  $[K]=44,5$  (а) и  $62,3$  моль/м<sup>3</sup> (б). Здесь и на рис. 5:  $T_0=150$  (1),  $160$  (2),  $170$  (3) и  $180^\circ$  (4)

приведенные схемы не отвечают действительной макрокинетике реакции анионной активированной полимеризации капролактама.

При рассмотрении автокатализитической схемы следует учесть, что постоянный множитель в показателе  $\theta=(a+b)(c_0-m)k_0 \exp(-U/RT_0)$ , тогда можно записать

$$\ln \eta = A + \theta t \quad (15)$$

и это дает возможность определения как энергии активации реакции полимеризации  $U$ , так и одной из кинетических констант  $c_0$  или  $k_0$  при знании численного значения другой. Константа скорости реакции  $k_0$  может быть рассчитана из начальных углов наклона участков зависимости  $\beta(t)$ .

Результаты обработки экспериментальных данных, согласно полученной в результате проведенного анализа формуле (15), приведены на рис. 4. Кинетические кривые нарастания вязкости в процессе полимеризации описываются двумя экспоненциальными зависимостями с различными значениями постоянных  $\theta$ . Перегиб может быть обусловлен как «включением» автокатализа, т. е. проявлением роли члена  $c_0\beta$ , так и фазовым переходом в реакционной системе — пересечением бинодали и переходом

реакции из гетерогенной области в гомогенную. Мы полагаем, что в действительности основную роль играет второй из этих механизмов. Это предположение иллюстрирует рис. 5, на котором точки перегиба зависимостей  $\ln \eta(t)$  из рис. 4 нанесены на диаграмму фазового состояния системы поликарбонат — капролактам, полученную в работе [8]. Точки перехода лежат внутри области аморфной несовместимости фаз, ограниченной бинодалью. Разброс этих точек и несовпадение с линией бинодали, очевидно, объясняется различием молекулярных масс полимера, образующегося в момент перехода, и образца, который был использован в работе [8] при

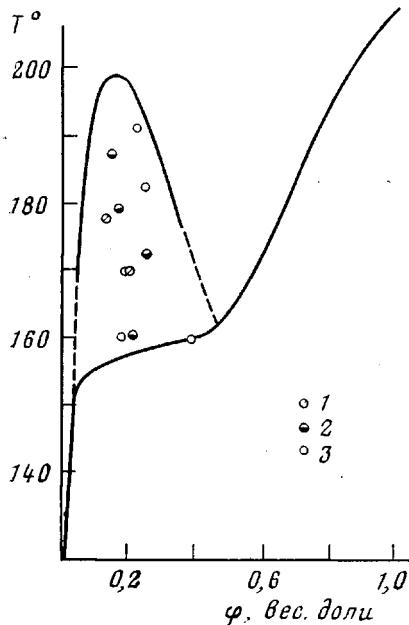


Рис. 5

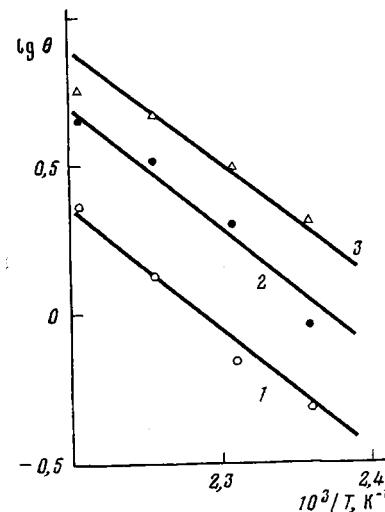


Рис. 6

Рис. 5. Диаграмма фазового состояния системы поликарбонат — капролактам. Точки под куполом бинодали характеризуют начало резкого нарастания вязкости реакционной массы

Рис. 6. Зависимость  $\lg \theta$  от температуры, построенная для расчета энергии активации полимеризации капролактама из реокинетических данных.  $[K]=26,7$  (1); 44,5 (2) и 62,3 моль/м³ (3)

построении диаграммы фазового состояния и который обладал значительно большей молекулярной массой.

Энергия активации реакции полимеризации входит в постоянную  $\theta$  и определяется построением зависимости  $\theta$  от начальной температуры  $T_0$  в аррениусовых координатах рис. 6. Определенная таким образом энергия активации оказалась равной 71,4 кДж/моль, что совпадает с величиной, определенной для этой реакции при ее изучении другими кинетическими методами [6].

Проведенный анализ не только позволяет сделать качественное заключение об автокаталитическом характере активированной анионной полимеризации капролактама, но и дает основание для расчета основных кинетических параметров реакции — константы скорости реакции  $k_0$  и константы автокатализа  $c_0$ . Величину  $k_0$  определяли с помощью формулы (12) при условии пренебрежения членом, ответственным за автокаталитический характер реакции ( $c_0\beta \ll 1$ ). Кроме того, использование соотношения (14) позволяет определить значение константы автокатализа при различных условиях проведения реакции. Результаты такого расчета величины  $c_0$  и ее сравнение с ранее полученными данными из работы [5] приве-

дены ниже.

[K], моль/м <sup>3</sup>	20,7	4,45	62,3
Значение $c_0$ , определенное из реокинетических данных по данным работы [6]	29 25,0	25 22,5	19 15,0

Как видно, величины  $c_0$ , полученные различными методами, имеют удовлетворительную сходимость. При этом следует отметить, что реокинетический метод анализа химических реакций дает надежные результаты на основании использования достаточно простых конечных расчетных выражений (формулы (12)–(14)).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают возможности реокинетического подхода к изучению процессов образования полимеров на примере реакции, характеризующейся весьма сложными макрокинетическими закономерностями. Использование реокинетического метода изучения активированной анионной полимеризации капролактама позволило не только сделать заключение о характере этой реакции и определить численные значения кинетических констант, но и определить возможные точки фазовых переходов в реагирующей системе по мере протекания реакции. Наряду с ранее приведенными результатами [3, 4] настоящая работа свидетельствует о широких возможностях реокинетики как обоснованного физико-химического метода изучения хода полимеризационных процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Емельянов Д. Н., Кононова И. Е., Рябов А. В., Симонова Н. Ф. Реологические свойства полимеризующегося метилметакрилата.— Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 163.
2. Городинская С. А., Андриасян Н. В., Трохин Ю. И. Исследование реологических свойств реакционной массы в процессе полимеризации стирола.— Вестник Киевского политехнического института, серия химич. машиностр. и технол., 1974, № 11, с. 32.
3. Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А., Малкин А. Я. Вискозиметрическое исследование процесса активированной анионной полимеризации додекалактама.— Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 3, с. 700.
4. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Вискозиметрическое исследование процесса полимеризации додекалактама.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 165.
5. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. Реокинетика процессов радикальной полимеризации.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2093.
6. Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С. Неизотермическая анионная полимеризация капролактама.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 632.
7. Корчагина М. А., Иванова С. Л., Куличихин С. Г., Малкин А. Я. Комплексный метод изучения кинетики неизотермической полимеризации.— Пласт. массы, 1979, № 7, с. 53.
8. Куличихин С. Г., Авдеев Н. Н., Чалых А. Е., Малкин А. Я. Фазовые равновесия в системе поликапроамид — капролактам.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 842.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
2.IV.1980

#### RHEOKINETICS OF ANIONIC POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM

*Malkin A. Ya., Kulitchikhin S. G., Frolov V. G., Demina M. I.*

#### Summary

The possibility of the solution of inverse rheokinetic problem for the determination of kinetic constants of the reaction is shown for the anionic activated polymerization of caprolactam as an example. Usage of rheokinetic method permits to made a conclusion about the autocatalysis in anionic activated polymerization of caprolactam.