

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1982

УДК 541.64:547.466.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВАТОРОВ КОСВЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СКОРОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДОДЕКАЛАКТАМА

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

Проведен макрокинетический анализ активированной анионной полимеризации додекалактама при использовании активатора косвенного действия – ацетилдифениламина. Путем сравнения полученных интегральных соотношений с экспериментальными результатами показано, что образование центров роста макромолекул в реакционной системе обусловлено взаимодействием активатора косвенного действия с анионом лактама. Изучены основные макрокинетические закономерности активированной анионной полимеризации додекалактама с активатором косвенного действия, определены численные значения констант реакции образования активных центров и кажущаяся энергия активации этой реакции.

Для резкого увеличения скорости роста макромолекулярной цепи при анионной полимеризации лактамов в реакционную систему вводят активаторы, в качестве которых могут использоваться, например, соединения, содержащие имидную группу [1]. Однако в ряде случаев может оказаться важным регулирование скорости начального акта полимеризации. Для решения этой задачи применяют так называемые активаторы косвенного действия [2]. Особенность таких химических соединений состоит в том, что они с ограниченной скоростью взаимодействуют с компонентами реакционной массы с образованием активатора прямого действия. Использование таких активаторов позволяет целенаправленно изменять момент начала полимеризации и, следовательно, регулировать скорость нарастания вязкости реакционной массы. Тем самым появляется возможность регулировать «живучесть» полимеризующейся системы, т. е. продолжительность сохранения определенного невысокого уровня вязкости. Расширение временного интервала «живучести» реакционной системы важно для проведения различных технологических операций и повышения качества изделий, получаемых методом «химического формования».

Оценка «живучести» и скорости начальных стадий полимеризации связана с разработкой макрокинетической схемы этого процесса. Это позволяет выявить относительную роль определяющих параметров процесса и количественно сопоставить различные активаторы косвенного действия между собой. Настоящая работа посвящена рассмотрению этой задачи на примере анионной активированной полимеризации додекалактама (ААПД), проводимой при использовании активаторов косвенного действия. Выбор этого мономера в качестве объекта исследования обусловлен простотой макрокинетической схемы образования полимера, которая удовлетворительно описывается как реакция первого порядка по мономеру [3]. Кроме того, именно для додекалактама особенно важно использование активаторов косвенного действия, так как, согласно нашим наблюдениям, нарастание вязкости реакционной смеси при образовании полидодеканамида начинается гораздо раньше, чем, например, при полимеризации капролактама.

Исследование ААПД проводили термометрическим методом, регистрируя возрастание температуры в процессе реакции в условиях ее проведения, близких к адабатическим, на установке, подробно описанной в работе [3]. В качестве активатора косвенного действия использовали N-ацетилдифениламин, который при взаимодействии

вии с лактамом или его анионом образует N-ацетил- ϵ -капролактам – традиционный активатор прямого действия. Катализатором реакции служил металлический натрий, взятый в эквимольном отношении к активатору.

Суть приведенной схемы состоит в необходимости рассмотрения двух последовательных реакций, протекающих с соизмеримыми скоростями. При этом проблема усложняется необходимостью альтернативного сопоставления двух различных схем, поскольку активатор косвенного действия может образовывать активатор прямого действия либо при взаимодействии с лактамом, либо с его анионом. Скорость второй реакции, по-видимому, существенно больше, чем первой, однако концентрация лактама намного больше, нежели аниона. По этой причине следует рассмотреть два возможных варианта макрокинетических схем и, сопоставляя следующие из них выводы с экспериментальными данными, выбрать ту из них, которая в наибольшей степени отвечает наблюдаемой зависимости степени превращения β от времени t . При этом конечная задача работы – вывод макрокинетического уравнения для $\beta(t)$, куда входили бы основные параметры, влияющие на скорость ААПД.

Если активные центры роста цепи образуются при взаимодействии активатора косвенного действия с мономером, то схема ААПД может быть описана следующим образом:



где первая реакция представляет образование активных центров A^* (или активаторов прямого действия) при взаимодействии активатора косвенного действия A с мономером M , а вторая – рост цепи (превращение мономера M в полимер Π). Такая запись исключает необходимость анализа химизма процесса и множества конкретных реакций, протекающих при ААПД, и позволяет оперировать измеряемыми величинами, прежде всего концентрациями $[A]$ и $[M]$ и скоростями реакций k_a (образование A^*) и k_p (роста цепи). Запись второго уравнения носит условный характер, поскольку при более строгом рассмотрении следовало бы записать всю цепочку реакций от мономера через образующийся димер, тример и т. д. Для записанной упрощенной схемы система кинетических уравнений для скорости изменения концентраций реагирующих компонентов имеет следующий вид:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_a[A][M] \quad (1)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A][M] - k_p[A^*][M] \quad (2)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[A^*][M] \quad (3)$$

с граничными условиями при $t=0$ $[M]=[M]_0$, $[A]=[A]_0$ и $[A^*]=0$, где $[M]_0$ и $[A]_0$ – начальные концентрации активатора и мономера, причем $[A]_0 \ll [M]_0$. Уравнение для расходования мономера (3) сразу же записано как уравнение первого порядка по $[M]$; такая возможность макрокинетического описания ААПД была показана в работе [3]. Во всех записанных выше уравнениях концентрация выражена в моль/л; поэтому при предельной степени превращения ($t \rightarrow \infty$) число молей образовавшегося полимера равно числу молей активатора, т. е. предполагается, что на каждом активном центре растет одна цепь, что подтверждается прямыми измерениями [4].

Изменение $[A]$ при малых степенях превращения, т. е. в начале процесса, описывается формулой, следующей из решения уравнения (1) в предположении о том, что $[M] \approx [M]_0 = \text{const}$ (что справедливо, поскольку $[M]_0 \gg [A]$)

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_a[M]_0 t) \quad (4)$$

С учетом формулы (4) решение уравнения (2) для $[A^*]$ (опять также для $[M] \approx [M]_0$) принимает следующий вид:

$$[A^*] = \frac{k_u[M]_0[A]_0}{(k_p - k_u)[M]} (e^{-k_u[M]_0 t} - e^{-k_p[M]_0 t}) \quad (5)$$

Допущение о том, что $[M] \approx [M]_0$ в сущности означает, что на образование активатора прямого действия расходуется мало мономера, и при этом полимеризация еще фактически не идет. Для начальных стадий реакции (при условии $k_u[M]_0 t \ll 1$ и $k_p[M]_0 t \ll 1$) уравнение (5) упрощается до линейной зависимости

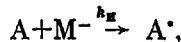
$$[A^*] = k_u[A]_0[M]_0 t \quad (6)$$

Тогда, подставив уравнение (6) в уравнение (3) и опять-таки пренебрегая расходованием мономера на образование активатора прямого действия, получаем формулу, описывающую изменение степени превращения β во времени на начальных участках реакции

$$\beta = ([M]_0 - [M]) / [M]_0 = \frac{1}{2} k_p k_u [A]_0 [M]_0 t^2 \quad (7)$$

Таким образом, согласно рассмотренной схеме начальные стадии реакции характеризуются квадратичной зависимостью степени превращения от времени, причем угловой коэффициент этой зависимости равен произведению констант k_p и k_u , а также начальных концентраций мономера и введенного в систему активатора косвенного действия.

Если образование активных центров роста цепи происходит преимущественно при взаимодействии активатора косвенного действия с анионом лактама M^- , то в этом случае уравнение для образования активатора прямого действия примет вид



а рост цепи происходит так же, как и в первом случае, по уравнению первого порядка. Система макрокинетических уравнений в данном случае приобретает следующий вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_u[A][M^-] \quad (8)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_u[A][M^-] - k_p[A^*][M] \quad (9)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[A^*][M] \quad (10)$$

Тогда, учитывая, что при эквимолекулярном соотношении $[A] = [M^-]$, формула для $[A]$ запишется следующим образом:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_u[A]_0 t} \quad (11)$$

Уравнение, описывающее изменение концентрации активатора прямого действия $[A^*]$ (при $[M] \approx [M]_0$) с учетом того, что $k_u[A]_0 t \ll 1$, приобретает следующий вид:

$$\frac{d[A^*]}{dt} + k_p[A^*][M]_0 + 2k_u^2[A]_0^3 t - k_u[A]_0^2 = 0 \quad (12)$$

Его решение, справедливое при не очень больших β , записывается следующим образом:

$$[A^*] = \frac{k_u[A]_0^2}{k_p[M]_0} (1 - e^{-k_p[M]_0 t}) - \frac{2k_u[A]_0^3}{k_p^2[M]_0^2} (k_p[M]_0 t - 1 + e^{-k_p[M]_0 t}) \quad (13)$$

Для начальных стадий реакции (при условии $k_p[M]_0 t \ll 1$) записанное выражение существенно упрощается до

$$[A^*] = k_i [A]_0^2 t \quad (14)$$

В конечном счете из уравнения (10) при подстановке в него уравнения (11) следует зависимость степени превращения β от времени для начальной области полимеризации

$$\beta = \frac{1}{2} k_p k_i [A]_0^2 t^2 \quad (15)$$

Отличие уравнения (15) от уравнения (7) заключается в структуре коэффициента в квадратичной зависимости степени превращения от времени $\beta = \theta t^2$: если A^* образуется преимущественно при взаимодействии A с M , то θ должно быть прямо пропорционально начальной концентрации активатора косвенного действия; если же A^* образуется преимущественно вследствие взаимодействия A с M^- , то θ пропорционально квадрату начальной концентрации $[A]_0$. В этом состоит различие предсказаний, следующих из выбора макросхемы процесса ААПД, что дает возможность экспериментальной дискриминации той или иной возможности и, в конечном счете, позволяет осуществить правильный способ количественного описания зависимости $\beta(t)$. Помимо этого, полученные соотношения позволяют оценить влияние температуры на кинетику рассматриваемой реакции. Действительно, если принять, что k_p и k_i являются экспоненциальными функциями температуры, и пренебречь незначительной в начальной стадии неизотермичностью реакции ААПД, то формулу (15) можно переписать в виде:

$$\beta = \frac{1}{2} k_p^0 \exp(-U_p/RT_0) K_i^0 \exp(-U_i/RT_0) [A]_0^2 t^2, \quad (16)$$

где T_0 — начальная температура реакции; U_i и U_p — эффективные энергии активации реакций, приводящих к образованию прямого активатора и роста цепи соответственно; k_p^0 и k_i^0 — предэкспоненциальные множители. Отсюда нетрудно видеть, что коэффициент θ является экспоненциальной функцией температуры и эффективная энергия активации E , характеризующая температурную зависимость θ , при фиксированных значениях t принимает вид

$$E_t = U_i + U_p \quad (17)$$

Эффективная энергия активации процесса, определяющая температурную зависимость длительности полимеризации, необходимой для достижения некоторой заданной степени превращения, выражается как

$$E_\beta = \frac{1}{2} (U_i + U_p) \quad (18)$$

Типичные экспериментальные данные в виде зависимостей $\beta(t)$ при различных условиях проведения реакции приведены на рис. 1. Эти результаты свидетельствуют об ускоряющем влиянии повышения концентрации активатора косвенного действия и начальной температуры процесса на ААПД. Обработка экспериментальных данных согласно формулам (7) и (15), предусматривающим спрямление экспериментальных зависимостей $\beta(t)$ в координатах $\beta - t^2$, проведена на рис. 2 и 3. Результаты, показанные на этих рисунках, свидетельствуют о том, что предсказываемый квадратичный закон возрастания степени превращения выполняется для всех условий проведения реакции вплоть до довольно высоких значений степени превращения ($\sim 0.5 - 0.6$). Выбор одной из полученных расчетных формул, как следует из проведенного анализа, может быть сделан на основании изучения зависимости $\theta = f([A]_0)$. Эта зависимость, построенная в двойных логарифмических координатах, представлена на рис. 4. Приведенные данные свидетельствуют о том, что коэффициент θ является квадратичной функцией начальной концентрации активатора косвенного дей-

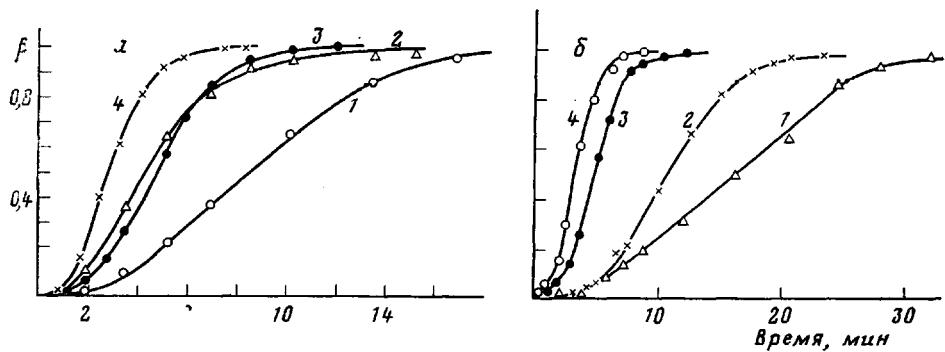


Рис. 1. Зависимость степени превращения β от времени полимеризации при различных концентрациях катализитической системы (а) и начальных температурах (б). а: $T_0=180^\circ$, $[A]=0,5$ (1), $0,75$ (2), $1,0$ (3), $1,25$ мол.-% (4); б: $[A]=0,75$ мол.-%, $T_0=160$ (1), 170 (2), 180 (3), 190° (4)

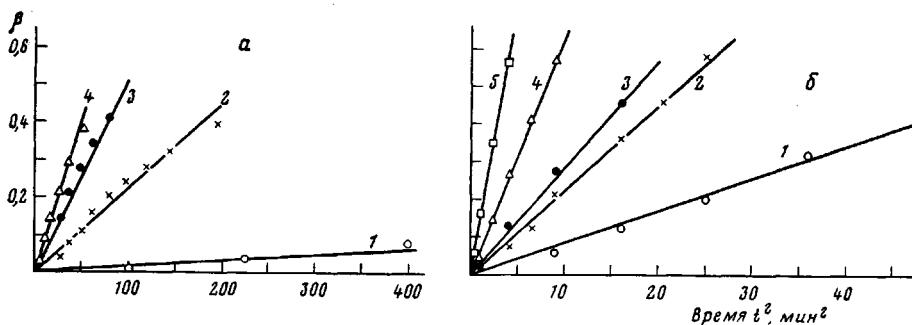


Рис. 2. Зависимость степени превращения β от t^2 при начальной температуре полимеризации 160° (а) и 180° (б). $[A]=0,5$ (1), $0,75$ (2), $1,0$ (3), $1,25$ (4), $1,5$ мол.-% (5)

ствия, что подтверждает справедливость формулы (15). Это означает, что активатор прямого действия предпочтительно образуется при взаимодействии активатора косвенного действия с анионом лактама, но не с мономером.

Таким образом, можно полагать, что макрокинетика начальных стадий ААПД (вплоть до $\beta \approx 0,6$) при использовании в качестве активаторов косвенного действия ацильных производных ароматических аминов в интегральной форме описывается формулой (15).

Рассмотрим также данные по температурной зависимости скорости ААПД. По наклону зависимости коэффициента θ от температуры, построенной в аррениусовых координатах (рис. 5), эффективная энергия активации оказалась равной 167 кДж/моль. Поскольку при не очень больших значениях β эффективная энергия активации ААПД при использовании активатора прямого действия N-ацетил-ε-капролактама равна 50 кДж/моль [3], то из формулы (17) нетрудно определить эффективную величину энергии активации, определяющую температурную зависимость скорости реакций, приводящих к образованию активатора прямого действия из ацетилдифениламина. Эта величина равна 117 кДж/моль. Кажется весьма интересным, что рассмотренный метод анализа ААПД позволяет на основании изучения реакции полимеризации, т. е. зависимости $\beta(t)$, получать информацию об эффективной энергии активации начальной стадии этого процесса, т. е. о реакциях низкомолекулярных веществ, в результате которых в конечном счете образуется активатор прямого действия.

Кроме эффективной энергии активации, рассмотренный макрокинетический метод изучения ААПД позволяет определить произведение $k_p k_i$, входящее в формулу (15). Так как константа k_p была определена независимо в работе [3] при изучении реакции ААПД с активатором прямого действия, легко найти k_i . Температурная зависимость значений k_i , найденных таким образом, также приведена на рис. 5. Очевидно, что эффек-

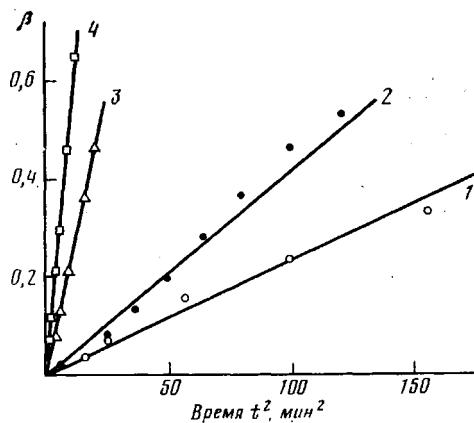


Рис. 3. Влияние начальной температуры реакции на зависимость $\beta - t^2$. $[A] = 0,75$ мол. %. $T = 160$ (1), 170 (2), 180 (3), 190 (4)

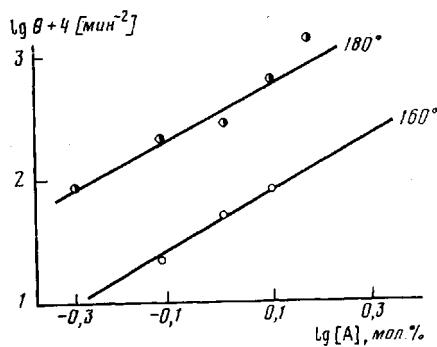


Рис. 4. Зависимость θ от $[A]$ в двойных логарифмических координатах

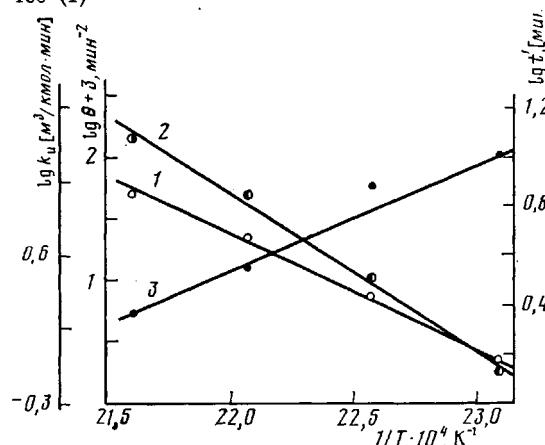


Рис. 5. Зависимость θ (1), k_p (2) и времени t' достижения постоянной степени превращения $\beta = 0,25$ (3) от начальной температуры реакции в аррениусовских координатах

тивная энергия активации, определенная по температурной зависимости k_p , действительно равна 117 кДж/моль.

На этом же рис. 5 приведены данные, показывающие влияние температуры проведения реакции на время, необходимое для достижения определенной величины степени превращения. По наклону этой зависимости можно определить значение эффективной энергии активации E_θ , которое оказалось равным 84 кДж/моль. Эта величина отвечает формуле (18) при $U_p = 50$ кДж/моль [3] и $U_\theta = 117$ кДж/моль. Укажем также, до каких значений β выполняются ограничения, используемые при выводе кинетических уравнений. При наибольшем k_p , равном $5 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$ необходимо, чтобы $t \approx 2$ мин, что отвечает $\beta = 0,2$. Значения k_p требуют наложения более жесткого ограничения, тем не менее, как показал опыт (рис. 2, 3), зависимость $\beta - t^2$ получается линейной.

Таким образом, проведенный анализ и экспериментальные исследования ААПД при использовании активаторов косвенного действия позволяют считать, что предпочтительным для образования активаторов прямого действия (ацильных производных) является взаимодействие N-ацетилди-фениламина с анионом, а не с лактамом, а также построить макрокинетическую схему процесса ААПД в виде зависимости степени превращения мономера от времени и рассчитать численные значения констант, характеризующих скорость образования активных центров, на которых происходит рост макромолекулярных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрунзе Т. М., Иванова С. Л., Курашев В. В., Котельников В. А., Носова Л. А., Фролов В. Г., Гордеева Л. А., Корчагина М. А., Шерышева Л. И., Жарков В. Г. Активированная анионная полимеризация лактамов – прогрессивный метод получения полиамидов и изделий из них. Обзор. М.: НИИТЭХим, 1975, вып. 12 (24). 74 с.
2. Иванова С. Л., Корчагина М. А. Пласт. массы, 1980, № 8, с. 48.
3. Малкин А. Я., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2224.
4. Иванова С. Л., Куличихин С. Г., Алкаева О. Ф., Акимушкина Н. М., Вырский Ю. М., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2813.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
22.VI.1981

USAGE OF ACTIVATORS OF INDIRECT ACTION FOR THE REGULATION OF THE RATE OF ANIONIC POLYMERIZATION OF DODECALACTAM

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

Summary

The macrokinetic analysis of activated anionic polymerization of dodecalactam using the activator of indirect action – acetyl diphenyl amine has been accomplished. The relation between the formation of propagation centers of macromolecules in reaction system and interaction of activator of indirect action with lactam anion was shown by comparison of obtained integral relationships with experimental data. The main macrokinetic regularities of activated anionic polymerization of dodecalactam with the activator of indirect action were studied, the values of constants for the reaction of active centers formation and apparent activation energy of this reaction were determined.