

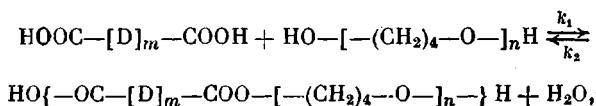
© 1992 г. В. В. Кузнецов, Е. Г. Раевская, Е. С. Арцис,
М. И. Силинг

МАКРОКИНЕТИКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОЭФИРОВ

Исследована кинетика поликонденсации олигодеканамида с карбоксильными концевыми группами и олиготетраметиленгликоля. В изученных условиях процесс лимитируется массоотдачей воды в паровую фазу. Разработана математическая модель поликонденсации. Проведено сравнение полученных комплексов физико-химических констант с литературными данными.

Настоящая статья продолжает наши работы по исследованию и моделированию кинетики обратимой поликонденсации [1, 2]. В последнее время внимание исследователей привлекли полимерные материалы конструкционного назначения на основе полиамидоэфиров (ПАЭ), синтезированных путем поликонденсации алифатических ПА и простых полиэфиров [3]. Они обладают ценным комплексом свойств, которые в зависимости от состава можно варьировать в широком диапазоне — от свойств жестких термопластичных материалов до термоэластопластов [4].

В основе изучаемого процесса синтеза ПАЭ лежит реакция полиэтерификации с участием олигодеканамида (ОДА) и олиготетраметиленгликоля (ОТМГ)



относящаяся по классификации [1, 2] к процессам с доминирующим влиянием обратимости. Здесь через D обозначено повторяющееся звено ОДА.

Синтез сополимера проводили в реакторе объемом 8 л с мешалкой, общая загрузка составляла 2,5–3,9 кг, температура 260°. Давление в ходе синтеза постепенно снижали от атмосферного до 5–17 мм рт. ст. Температуру контролировали с помощью термопар, давление — ртутным вакумметром. Реакцию проводили в присутствии фосфорной кислоты, находящейся в ОДА, при стехиометрическом соотношении карбоксильных и гидроксильных концевых групп. ОДА синтезировали в присутствии адициновой кислоты, играющей роль обрывателя цепи. Молекулярная масса ОТМГ составляла 1·10³. Доля азота в паровой фазе, заполняющего реактор в начальный момент времени, уже к моменту достижения среднечисленной степени поликонденсации 1,1 снижалась за счет вымывания азота парами воды до величины, не превышающей 10⁻⁵. Средняя линейная скорость паров выделяющейся воды в реакторе не превышала 10 м/ч. Экспериментальные данные приведены в таблице, при этом использованы обозначения: *c* — концентрация карбоксильных групп в смеси, *c*₀ — исходное значение *c*, $\bar{X}_n = c_0/c$ — среднечисленная степень поликонденсации, *h* — концентрация фосфорной кислоты. Величину *c* определяли химическим титрованием по фенолфталеину в бензиловом спирте при 160°. Титрант — 0,2 н. раствор KOH в этаноле.

Для численного решения дифференциальных уравнений использовали метод Рунге — Кутта. При поиске значений физико-химических констант, обеспечивающих минимум среднеквадратической ошибки между расчетными и экспериментальными данными, использовали метод покоординатного спуска. Расчеты проводили на ПЭВМ IBM PC.

Экспериментальные и расчетные данные о кинетике синтеза полиамидоэфиров

Эксперимент, №	МОДА·10 ⁻³	ОДА: ОТМГ, мас.%	c ₀ ·10 ⁴ , моль/г	Среднее давле- ние, мм рт. ст.	h·10 ⁴ , моль/г	Время реакции, ч	c·10 ⁴ , моль/г	\bar{X}_n		
								эксперимент	расчет по уравнению (6)	расчет по уравнению (1)
1	6	86 : 14	2,9	17	1,71	1,5	0,53	5,40	5,06	4,66
2	4	80 : 20	4,0	20	1,57	2	0,96	4,17	5,46	5,12
3	4	80 : 20	4,0	17	1,57	3	0,66	6,06	5,88	6,03
4	1,5	60 : 40	8,0	22	1,16	2	1,30	6,15	7,18	5,86
5	1,5	60 : 40	8,0	18	1,16	6	0,94	8,52	7,88	8,43
6	1,5	60 : 40	8,0	18	1,11	7	0,90	8,88	7,88	8,45
7	4	60 : 40	4,0	9	1,59	6	0,50	8,05	7,88	8,47
8	4	60 : 40	4,0	57	1,59	3	1,75	2,29	3,47	3,02
9*	0,66	40 : 60	12	13	0,73	6	1,30	9,23	11,12	12,13

* ОДА получали с использованием себациновой кислоты вместо адипиновой.

Известно [5], что реакции полиэтерификации катализируются кислотами. При этом для прямой реакции полиэтерификации справедливо кинетическое уравнение вида

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 cb, \quad k_1 = k_{1c} c + k_{1h} h$$

Здесь символом b обозначена концентрация гидроксильных групп, t — время, k_{1c} и k_{1h} — константы скорости реакции полиэтерификации, катализируемой соответственно карбоксильными группами и фосфорной кислотой. Будем считать, что скорость массоотдачи воды в паровую фазу равна $Q(w-w^*)$, где Q — произведение коэффициента массоотдачи на удельную поверхность контакта фаз, w — концентрация воды в расплаве, w^* — предельная концентрация воды, определяемая равновесием жидкость — пар.

Запишем математическую модель кинетики процесса с учетом обратимости реакции полиэтерификации

$$\frac{dc}{dt} = -k_1(cb - zw/K), \quad c(0) = c_0 \quad (1)$$

$$\frac{dw}{dt} = k_1(cb - zw/K) - Q(w - w^*), \quad w(0) = w_0 \quad (2)$$

$$b = c, \quad z = c_0 - c, \quad (3)$$

где z — концентрация сложноэфирных групп в полиамидоэфире, K — константа равновесия реакции полиэтерификации.

Математическая модель типа (1)–(3) в общем виде исследована в работах [1, 2]. Показано, что для реакций полиэтерификации, которые, как известно [2, 6, 7], характеризуются небольшими (порядка 10^{-1} –1) константами равновесия, с большой степенью точности (порядка величины K/\bar{X}_{ns} , где \bar{X}_{ns} — среднее значение \bar{X}_n) уравнение (2) с учетом соотношений (3) может быть заменено условием квазистационарности для концентрации воды

$$w = \frac{k_1 c^2 + Qw^*}{k_1(c_0 - c)/K + Q} \quad (4)$$

После подстановки выражения (4) в формулу (1) получим уравнение, описывающее изменение концентрации карбоксильных групп в ходе поли-

этерификации

$$\frac{dc}{dt} = k_1 \frac{-c^2 + (c_0 - c)w^*/K}{1 + (c_0 - c)k_1/(KQ)} \quad (5)$$

Возможны два предельных случая. В первом случае процесс лимитирован массоотдачей воды в паровую фазу. При этом $(c_0 - c)k_1/(KQ) \gg 1$, можно пренебречь единицей в знаменателе правой части уравнения (5) и записать последнее в виде

$$\frac{dc}{dt} = KQ \left[-\frac{c^2}{c_0 - c} + w^*/K \right] \quad (6)$$

Во втором случае процесс лимитирован прямой реакцией полиэтерификации. При этом $(c_0 - c)k_1/(KQ) \ll 1$, можно пренебречь величиной $(c_0 - c)k_1/(KQ)$ по сравнению с единицей в знаменателе правой части уравнения (5) и записать последнее в виде

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 [c^2 - (c_0 - c)w^*/K] \quad (7)$$

Полагая, что растворимость воды в реакционной массе подчиняется закону Генри [8], имеем

$$w^*/K = (L/K)p, \quad (8)$$

где L — константа Генри, p — среднее давление в реакторе.

На первом этапе исследований было принято, что изучаемый процесс лимитирован прямой реакцией. Проведена обработка экспериментальных данных (восемь первых экспериментов таблицы) с помощью уравнения (7). Для решения уравнения (7) использовали процедуру численного интегрирования. При этом установлено, что наилучшее соответствие расчета и эксперимента имеет место при условии, что значение параметра L/K составляет $8,2 \cdot 10^{-7}$ моль/(г·мм рт. ст.), концентрация карбоксильных групп в экспериментальных точках принимает равновесное значение

$$c^2 = (c_0 - c)w^*/K \quad \bar{X}_n^2 - \bar{X}_n = \frac{c_0}{w^*/K}, \quad (9)$$

а величина k_1 стремится к бесконечности (нижняя граница для значений k_{1c} и k_{1h} составляет $10^8 - 10^9$ г²/(моль²·ч)). Расчетные и экспериментальные данные представлены в таблице, среднеквадратическое отклонение расчетных данных от экспериментальных $S=0,90$.

Полученный результат противоречит физическому смыслу. Принятое допущение о том, что процесс синтеза ПАЭ лимитирован прямой реакцией поликонденсации, не согласуется с тем, что константа скорости k_1 имеет бесконечно большое значение. При высоких значениях константы скорости химической реакции обратимые процессы лимитируются массоотдачей низкомолекулярного продукта реакции в паровую фазу. Отсюда следует, что процесс синтеза ПАЭ в изучаемых условиях лимитирован массоотдачей воды.

На втором этапе проведена обработка экспериментальных данных с помощью уравнения (6), описывающего кинетику обратимой полиэтерификации, лимитированной массоотдачей воды в паровую фазу. Скорость процесса определяется величиной параметра KQ , т. е. произведением константы равновесия, коэффициента массотдачи воды в паровую фазу и удельной поверхности контакта фаз, складывающейся из поверхности паровых пузырей и зеркала жидкости. Известно [9], что величина коэффициента массоотдачи в основном зависит от скорости перемешивания расплава и величины коэффициента диффузии воды в массе, в то время как удельная поверхность газовых пузырей в газожидкостных реакторах про-

порциональна средней линейной скорости газа (при малых значениях последней) [10]. В силу того, что средняя скорость газа обратно пропорциональна его плотности, можно записать, что

$$KQ = A/p + G, \quad (10)$$

где первый член суммы характеризует скорость массоотдачи воды через пузыри пара, а второй член — через зеркало жидкости.

Решение уравнения (6) в общем виде записывается очень громоздкой и неудобной для расчетов формулой. Однако если пренебречь величиной $f = (w^*/(Kc_0))^{0.5}$ по сравнению с единицей, что, как далее убедимся, имеет место, то решение можно представить в виде

$$\bar{X}_n = \frac{1}{f} \frac{(1+f)\exp(2KQft) + f - 1}{(1+f)\exp(2KQft) - f + 1} \quad (11)$$

В уравнение (11) с учетом соотношений (8) и (10) входят три константы — L/K , A и G . При обработке экспериментальных данных с помощью уравнения (11) (поиск проводили по первым восьми экспериментам таблицы) установлено, что наилучшее соответствие расчета и эксперимента имеет место при $G=0$, $A=74 \pm 4$ мм рт. ст./ч, $L/K=(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ моль/(г·мм рт. ст.). При условии, что найденные константы лежат в указанных доверительных интервалах, величина S не превышает 0,61. В центре доверительной области $\bar{S}=0,59$. Расчетные данные приведены в таблице.

Равенство величины G нулю говорит о том, что основная доля воды испаряется из реакционной массы через газовые пузыри. Величина f для экспериментов 1–7 и 9 изменяется в пределах 0,08–0,19, для эксперимента 8 $f=0,3$, следовательно, допущение о том, что $f \ll 1$, принятое при выводе зависимости (11), справедливо.

При поликонденсации ОТМГ и ОДА, полученного с использованием себациновой кислоты (эксперимент 9), расчетное значение \bar{X}_n оказалось несколько больше, чем экспериментальное. Для этого случая совпадение расчетной и экспериментальной величин \bar{X}_n имеет место при $L/K=10,8 \cdot 10^{-7}$ моль/(г·мм рт. ст.). Возрастание величины L/K в 1,74 раза при переходе от адипиновой кислоты к себациновой может быть связано как с изменением константы равновесия реакции полиэтерификации, так и с изменением гидрофильности полимера.

Проанализируем, насколько найденное значение L/K согласуется с имеющимися литературными данными о параметрах парожидкостного равновесия в полимерных расплавах и данными о величине константы равновесия реакций полиэтерификации.

Константа Генри связана с параметром Флори — Хаггинса χ следующим образом [8, 9]:

$$L = [p^0 18 \exp(1+\chi)]^{-1}, \quad (12)$$

где p^0 — давление насыщенных паров воды, 18 — ММ воды. С учетом найденной величины L/K и данных о величине p^0 , из формулы (12) можно получить соотношение, связывающее параметры K и χ при 260°

$$\chi = \ln(2,54/K) - 1 \quad (13)$$

Как отмечалось выше, значения констант равновесия реакций полиэтерификации имеют порядок 10^{-1} –1, такой же порядок имеют значения параметра Флори — Хаггинса [8] (для расплава высокомолекулярного ПА-12 в условиях его синтеза $\chi=1,46$ [11]). Результаты расчетов по уравнению (13) показывают, что при значениях $K=0,10; 0,22$ и $0,50$, величины параметра Флори — Хаггинса составляют соответственно 2,23; 1,46 и

0,63. Таким образом, имеет место хорошее согласование соотношения (13), полученного по результатам идентификации параметров математической модели кинетики поликонденсации, и литературных данных о порядках величин K и χ . Это подтверждает надежность полученных экспериментальных и расчетных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В. В., Силинг М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 263.
2. Силинг М. И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М., 1988. С. 126.
3. Illing W. // Kunststoffe. 1990. В. 80. № 7. S. 840.
4. Domininghaus H. // Plastverarbeiter. 1989. В. 40. № 3. S. 30.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 53.
6. Euranto E. K. The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters / Ed. by Patai S. L.; N. Y., 1969. 1155 р.
7. Адорова И. В., Кузнецов В. В. Математическое моделирование процесса синтеза полиалкилентерефталатов. Сер. «Производство и переработка пластмасс и синтетических смол». М., 1987. 43 с.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. 591 с.
9. Байзенбергер Дж. А., Себастиан Д. Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М., 1988. 686 с.
10. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория химических процессов основного органического синтеза. М., 1984. С. 248.
11. Кузнецов В. В., Арцис Е. С., Силинг М. И., Валышкина Л. И., Марычева Т. Ф. // Пласт. массы. 1989. № 9. С. 32.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
08.05.94

УДК 541(64+24) : 539.2

© 1992 г. Л. В. Дронова, И. А. Мамаева, Ф. М. Смехов,
Е. В. Давыдова, Н. М. Кабанов

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены сорбционные, теплофизические, диффузионные и деформационно-прочностные свойства полизопоксидов, полученных на основе эпоксидиановых олигомеров, M_n , которых лежит в пределах 360–1600; отвердитель – диэтилентриамин. Показано, что с увеличением M_n исходного олигомера усиливается отклонение экспериментально определенного значения степени сетчатости M_c^* от теоретически предполагаемого M_c^r ($M_c^* < M_c^r$). Однако прочные физические связи, являющиеся причиной загущения сетки, не замедляют скорости перегруппировки макроцепей ни в высокоэластическом, ни в стеклообразном состояниях. Степень сетчатости, близкую к теоретической, высокую прочность и низкие диффузионные свойства пленок по отношению к воде обеспечивает полизопоксидам олигомер с низкой M_n . Показано, что жесткие макроцепи в таких эпоксиаминных полимерах не теряют способности к перегруппировке при температурах ниже T_g .

Молекулярная масса исходного эпоксиолигомера – один из важнейших регуляторов густоты сетки спицых эпоксидных полимеров [1–6]. Однако существование таких факторов, как полидисперсность олигомера и вследствие этого химической неоднородности релаксирующих единиц, по-видимому, является причиной того, что до сих пор нет единого мнения относительно связи между M_n исходного олигомера, степенью сетчатости, дефор-