

УДК 541.64:542.954

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

© 1996 г. М. И. Силинг, А. Э. Голланд, Е. Н. Шуршалина, Е. С. Арцис, В. В. Кузнецов

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

111024 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 20.02.96 г.

Разработана математическая модель процесса синтеза сополимера ϵ -капролактама с гексаметилендиаминадипинатом и олигобутадиеновым каучуком. Модель описывает экспериментальные данные в широком диапазоне температур и концентраций сомономеров. На основании полученных результатов рассмотрена роль карбоксильных групп в реакциях гидролитической полимеризации лактамов.

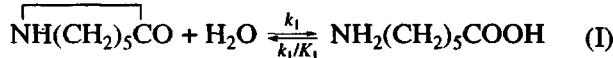
Перспективное направление химической модификации алифатических ПА основывается на введении в полимерную цепь блоков олигомерных каучуков. Таким путем могут быть существенно повышены ударная вязкость и морозостойкость ПА. В то время как построению математических моделей синтеза немодифицированных ПА посвящено немало работ [1–5], моделирование сложных процессов химической модификации данных полимеров не получило пока должного развития. (Среди немногочисленных примеров работ в этом направлении укажем на работу [6].)

Предмет настоящей работы – математическое моделирование синтеза поликапроамида, модифицированного гексаметилендиаминадипинатом (соль АГ) [7] и олигобутадиеновым каучуком с концевыми карбоксильными группами (ОБД) [8].

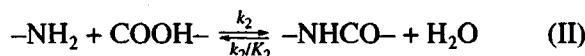
Исследование процесса проводили с использованием смесей ϵ -капролактама (КЛ) с 0–10 мас. % ОБД, 3,5–10% соли АГ и 0–3% воды в интервале 230–270°C. Отношение объема реактора к массовой загрузке реагентов составляло 0,0083 м³/кг. Содержание непрореагировавших КЛ и ОБД определяли с помощью последовательной экстракции образцов водой и хлороформом [9].

Анализ литературных данных [1, 2, 10, 11] позволил выделить следующие основные реакции, протекающие при синтезе сополимера КЛ с солью АГ и ОБД в указанных условиях:

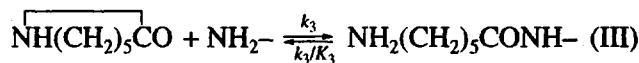
реакция гидролитического раскрытия цикла КЛ



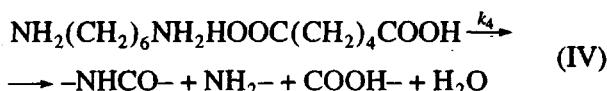
реакция поликонденсации



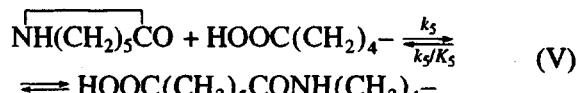
реакция полиприсоединения



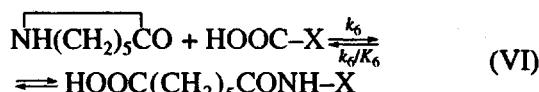
реакция поликонденсации соли АГ



реакция КЛ с карбоксильными группами адипиновой кислоты

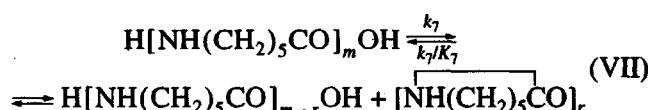


реакция КЛ с карбоксильными группами ОБД



(Х – ОБД)

реакция рекомбинации с образованием циклических олигомеров



Как видно, процесс представляет собой совокупность реакций гидролиза, поликонденсации и полиприсоединения. В литературе такие процессы принято называть гидролитической полимеризацией лактамов.

Дадим далее обоснование выбранной схемы реакций совместно с основными допущениями, использованными при построении математической модели.

1. Реакции (I)–(III) хорошо известны, они традиционно рассматриваются в качестве основных при гидролитической полимеризации лактамов.

2. По данным работ [11, 12], в системах, содержащих КЛ и соль АГ, на начальной стадии процесса получения сополимера с наибольшей скоростью идет поликонденсация соли АГ. Это послужило основанием включения в схему реакции (IV).

3. Возможность взаимодействия КЛ с карбоксильными группами карбоновых кислот (реакции (V) и (VI)) подтверждается данными, приведенными в работе [10]. Было найдено, что в то время как гидролитическую полимеризацию КЛ [1–5] и додекалактама [1, 13] удается хорошо описать математическими моделями, не учитывающими эту реакцию, при переходе к реакционным смесям, содержащим адипиновую кислоту (АК) и (или) ОБД, такой подход оказывается неудовлетворительным [9, 14]. Отсюда следует, что карбоксильные группы, привносимые в систему АГ или ОБД, обладают существенно большей реакционной способностью по отношению к лактамам, чем группы СООН, возникающие в результате раскрытия лактамного кольца.

Предварительные расчеты показали необходимость предположения о неодинаковой реакционной способности карбоксильных групп АК и ОБД в рассматриваемой реакции, чему соответствует введение в схему процесса реакции (V) и (VI) с различными константами скорости.

4. Известно [2], что при гидролитической полимеризации КЛ образуются вместе с линейными и циклическими олигомерами (от димера до гексамера) со среднечисленной степенью полимеризации, равной трем. Образование циклических олигомеров происходит главным образом за счет реакции рекомбинации (реакция (VII)).

Водные экстракти образцов реакционных смесей содержат непрореагировавший КЛ и циклические олигомеры. Определяемая в эксперименте массовая доля этих соединений выражается зависимостью

$$D = 0.113(x + 3y), \quad (1)$$

где 0.113 кг/моль – молекулярная масса КЛ; x и y – концентрации КЛ и циклических олигомеров соответственно, моль/кг.

Степень превращения КЛ α , под которой будем понимать долю мономера, вошедшего в сополимер, определяется соотношением

$$\alpha = 1 - \frac{x + y}{x_0} \quad (2)$$

(x_0 – начальная концентрация КЛ).

Кузнецов [15] предложил упрощенную математическую модель циклообразования в процессе гидролитической полимеризации лактамов, основанную на предположении, что система, описываемая реакцией (VII), находится в квазиравновесии, т.е. k_7 значительно больше констант скорости других реакций. Было принято также допущение,

согласно которому распределение линейных молекул ПА отвечает распределению Флори. Тогда концентрация циклических олигомеров выражается уравнением

$$y = \frac{(1 - 1/\bar{x}_n)^6}{K_6} \quad (3)$$

Здесь \bar{x}_n – среднечисленная степень полимеризации линейных молекул ПА. По данным работы [5], $K_6 = 10 \times K_3$.

Уравнения (1)–(3) использованы и в настоящей работе.

5. Предполагается, что концентрации концевых групп пропорциональны мольной доле в исходной смеси тех мономеров, из которых они образовались, т.е.

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{a} &= \frac{s_0}{x_0 + s_0 + u_0}, & \frac{c_1}{c} &= \frac{s_0}{x_0 + s_0 + u_0} \\ c_{11} &= c_1 \frac{x_0}{x_0 + s_0 + u_0}, & \frac{c_2}{c} &= \frac{u_0}{x_0 + s_0 + u_0}, \\ c_{21} &= c_2 \frac{x_0}{x_0 + s_0 + u_0} \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь приняты следующие обозначения концентраций (моль/кг): a – аминогруппы (все); a_1 – аминогруппы, образовавшиеся из соли АГ; c – карбоксильные группы (все); c_1 – карбоксильные группы, образовавшиеся из соли АГ; c_{11} – карбоксильные группы вида $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_4-$; s – соль АГ; c_2 – карбоксильные группы в ОБД и образовавшиеся из ОБД; u – ОБД; c_{21} – карбоксильные группы вида $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{CONH-OBD}-$; x_0 , s_0 , u_0 – начальные концентрации.

6. Как и в других работах по математическому моделированию гидролитической полимеризации лактамов, принимается, что концентрация линейного димера равна концентрации аминокапроновой кислоты, образующейся в результате реакции (I). Аналогично принято, что концентрации димера КЛ–ОБД и тримера КЛ–ОБД–КЛ равны.

7. Принимается, что принцип Флори выполняется для констант скорости и равновесия всех рассматриваемых реакций.

8. Выражение для констант скорости реакций (I–VII) запишем в виде

$$k_i = k_{i0} + (c - c_2)k_{ic} + c_2hk_{ic}, \quad (5)$$

где первый член суммы характеризует некатализическую реакцию, второй отвечает кислотному катализу карбоксильными группами, образовавшимися из лактама и соли АГ, третий – кислотному катализу карбоксильными группами ОБД.

Параметр h характеризует относительное усиление катализитического действия карбоксильных групп ОБД по сравнению с другими карбоксильными группами. Необходимость учета этого эффекта вызвана тем, что карбоксильная группа в ОБД должна обладать повышенной кислотностью за счет индуктивного влияния электроноакцепторной нитрильной группы. Как известно, эта группа является довольно сильным акцептором электронов, индукционная константа Тафта составляет 0.58 [16]. В соответствии с этим кислотность циануксусной кислоты более, чем на 2 порядка выше, чем уксусной (pK_a 2.47 и 4.76 соответственно) [17]. Так как в молекуле ОБД индуктивный эффект группы CN ослаблен из-за передачи его по цепочке из трех атомов углерода, а каждый атом С уменьшает влияние заместителя примерно вдвое [18], можно приблизительно оценить величину pK_a в COOH-группе ОБД равной трем. Отсюда следует, что кислотность карбоксильных групп ОБД будет на ~1.4 порядка выше, чем COOH-групп АК, для которой pK_a 4.41 [17].

Зависимость констант скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса.

9. При гидролитической полимеризации лактамов находящаяся в системе вода распределяется между жидкой и паровой фазами. Очевидно, что кинетика реакций (I), (II), (IV), как и равновесное состояние системы, будут непосредственно определяться содержанием воды в жидкой фазе, следовательно, в математическую модель процесса должна входить зависимость этой величины от общего количества воды в системе. Скорость синтеза ПА в изученных условиях невелика, продолжительность процесса достигает 5–7 ч. Поэтому можно предположить, что в каждый момент времени в процессе синтеза устанавливается равновесие между жидкостью и паром. Для описания пере распределения воды между реакционной массой и паром при полимеризации КЛ предложены эмпирические уравнения [5]. Однако более перспективным является подход, основанный на использовании теоретических представлений о взаимодействиях в системе полимер–растворитель. Подобный подход, направленный на построение моделей, описывающих процесс в широком диапазоне условий, применен в работах [15, 19].

В этих работах использовано допущение, согласно которому реакционная смесь представлялась бинарной системой, состоящей из расплава полимера и небольшого количества воды. Тогда по теории Флори–Хаггинса [20] имеет место соотношение (в условиях синтеза ПА объемная доля воды может быть заменена на ее массовую долю)

$$P_w = P_0 m e^{1+\chi}, \quad (6)$$

где P_w – давление паров воды; P_0 – давление насыщенных паров воды; m – массовая доля воды в

расплаве; χ – параметр Флори–Хаггинса. Для идеального газа из уравнения (6) можно получить следующее выражение для содержания воды в реакционной массе (w , моль/кг)

$$w = \frac{W_\Sigma}{1 + 0.018 P_0 V e^{1+\chi} / RTM} \quad (7)$$

Здесь 0.018 кг/моль – молекулярная масса воды; V – объем паровой фазы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; M – масса мономеров; W_Σ – суммарное количество молей воды в закрытой системе, отнесенное к массе жидкой фазы.

Для полимеризации КЛ с солью АГ параметр Флори–Хаггинса был определен путем минимизации расчетных и экспериментальных данных об изменении давления в автоклаве в ходе процесса [15, 19]. Найденное таким образом значение $\chi = 1.32$ близко к данным, полученным путем измерения влагопоглощения пленками ПА-6 и ПА-66 [21, 22] и упругости водяных паров над расплавом ПА-6 [23]. Приведенные данные послужили основанием для использования уравнения (7) со значением параметра Флори–Хаггинса, равным 1.32, при математическом моделировании синтеза сополимера.

Величина W_Σ определяется уравнением баланса

$$W_\Sigma = w_0 + 2(s_0 - s) - a, \quad (8)$$

где w_0 – начальное содержание воды в системе. При этом предполагается, что $a \ll s$.

Кинетические уравнения математической модели записываются следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = -k_1 \left(xw - \frac{p}{K_1} \right) - k_3 \left(xa - \frac{a - a_1 - p}{K_3} \right) - k_5 \left(xc_1 - \frac{c_{11}}{K_5} \right) - k_7 \left(xc_2 - \frac{c_{21}}{K_7} \right) \quad (9)$$

$$\frac{da}{d\tau} = k_1 \left(xw - \frac{p}{K_1} \right) - k_2 \left(ac - \frac{zw}{K_2} \right) + k_4 s \quad (10)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = k_1 \left(xw - \frac{p}{K_1} \right) - k_2 \left[p(a+c) - \frac{(a+c-a_1-c_1-2p)w}{K_2} \right] - k_3 \left(xp - \frac{p}{K_3} \right) \quad (11)$$

$$\frac{ds}{d\tau} = -k_4 s \quad (12)$$

$$\frac{du}{d\tau} = -k_2 \left(2ua - \frac{c_{21}w}{K_2} \right) - k_7 \left(2ux - \frac{g}{K_7} \right) \quad (13)$$

$$\frac{dg}{d\tau} = -k_2 \left(2ga - 2 \frac{c_{21}w}{K_2} \right) + k_7 \left(2ux - \frac{g}{K_7} \right) - k_7 \left(xg - \frac{g}{K_7} \right) \quad (14)$$

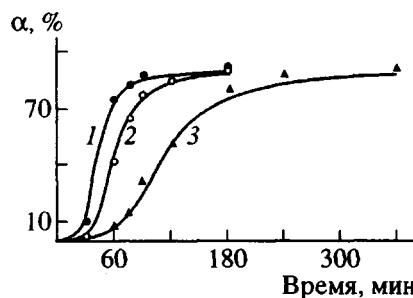


Рис. 1. Зависимость степени превращения КЛ от продолжительности синтеза при 260°C и начальном содержании воды 2.12 (1), 1.48 (2) и 0.76% (3).

Уравнения баланса имеют вид

$$z = x_0 - x - a + 2(s_0 - s) \quad (15)$$

$$c = a + 2u \quad (16)$$

Здесь p – концентрация аминокапроновой кислоты, τ – время синтеза, g – концентрация димера, состоящего из ОБД и КЛ, z – концентрация амидных групп. При этом предполагается, что $u_0 \ll s_0$.

Ввиду того, что предложенная модель содержит большое число констант, их поиск было целесообразно провести поэтапно. При этом константы математической модели, найденные на данном конкретном этапе, на последующих этапах считались известными и исключались из поиска. Такой подход позволяет использовать литературные данные о константах и в значительной степени облегчает проблему множественности решений обратной задачи химической кинетики [1].

На первом этапе была рассмотрена модель гидролитической полимеризации КЛ без добавок каких-либо мономеров. Этому случаю соответствует математическая модель при $s_0 = u_0 = 0$. В работе Таи и соавторов [3] был предложен ряд наборов кинетических констант реакций (I)–(III). Проверка этих констант на предложенной нами математической модели показала, что наилучшие результаты дает использование следующего набора (размерность параметров, входящих в выражения для констант – моль, кг, с, Дж):

$$k_1 = 166.3 \exp\left(-\frac{83297}{RT}\right);$$

$$k_{1c} = 1196.5 \exp\left(-\frac{78797}{RT}\right)$$

$$K_1 = 0.0189 \exp\left(-\frac{8036}{RT}\right)$$

$$k_2 = 5.2617 \times 10^6 \exp\left(-\frac{97505}{RT}\right),$$

$$k_{2c} = 3.365 \times 10^6 \exp\left(-\frac{86607}{RT}\right)$$

$$K_2 = 1.608 \exp\left(\frac{24913}{RT}\right)$$

$$k_3 = 7.9328 \times 10^5 \exp\left(-\frac{95720}{RT}\right),$$

$$k_{3c} = 4.549 \times 10^6 \exp\left(-\frac{84219}{RT}\right)$$

$$K_3 = 0.303 \exp\left(\frac{16944}{RT}\right)$$

На рис. 1 сопоставлены результаты модельных расчетов степени превращения КЛ и экспериментальные данные [4]. Математическая модель с удовлетворительной точностью описывает результаты эксперимента, средняя относительная ошибка составляет 9%.

На следующем этапе объектом исследования была модель процесса синтеза сополимера КЛ и соли АГ ($u_0 = 0$). Систему дифференциальных уравнений (9)–(16) решали численно методом Рунге–Кутта в модификации Мерсона, поиск кинетических констант проводили с помощью симплекс-метода Бокса. В качестве критерия использовали среднюю относительную ошибку расчет–эксперимент. В результате был найден набор кинетических параметров, позволивший описать 11 кинетических кривых с удовлетворительной относительной ошибкой 9%.

$$k_4 = 1.7317 \times 10^7 \exp\left(-\frac{108689}{RT}\right),$$

$$k_{4c} = 5.333 \times 10^5 \exp\left(-\frac{90462}{RT}\right)$$

$$k_5 = 7.9328 \times 10^4 \exp\left(-\frac{92841}{RT}\right),$$

$$k_{5c} = 4.549 \times 10^5 \exp\left(-\frac{81340}{RT}\right)$$

$$K_5 = 0.152 \exp\left(\frac{6469}{RT}\right)$$

Соответствующие результаты расчетов представлены на рис. 2 и 3.

На последнем этапе был сделан переход к полной модели синтеза сополимера КЛ с солью АГ и ОБД. Все расчеты проводили с помощью того же комплекса прикладных программ. В результате был получен набор кинетических параметров

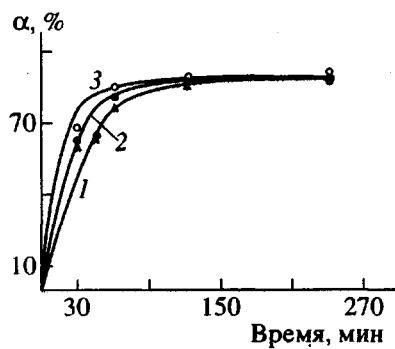


Рис. 2. Зависимость степени превращения КЛ от продолжительности синтеза при $s_0 = 10\%$, $w_0 = 0$ и $T = 260$ (1), 270 (2) и 280°C (3).

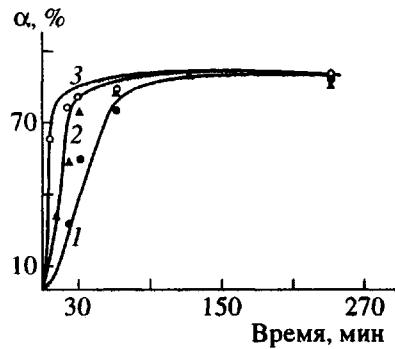


Рис. 4. Зависимость степени превращения КЛ от продолжительности синтеза при $s_0 = 5\%$, $u_0 = 10\%$, $w_0 = 2.5\%$ и $T = 230$ (1), 250 (2) и 270°C (3).

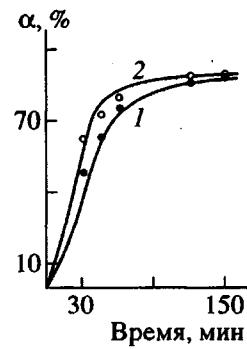


Рис. 3. Зависимость степени превращения КЛ от продолжительности синтеза при 260°C , $s_0 = 7\%$ и $w_0 = 1$ (1) и 3% (2).

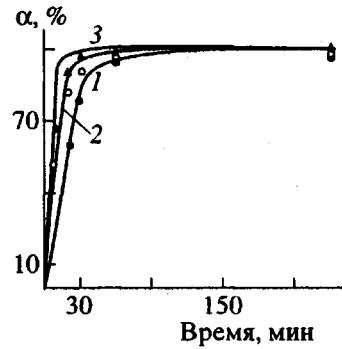


Рис. 5. Зависимость степени превращения ОБД от продолжительности синтеза при $s_0 = 5\%$, $u_0 = 10\%$, $w_0 = 2.5\%$ и $T = 230$ (1), 250 (2) и 270°C (3).

модели, позволивший описать экспериментальные данные со средней относительной ошибкой 7.2%.

$$k_6 = 82.18 \exp\left(-\frac{76668}{RT}\right),$$

$$k_{6c} = 470.96 \exp\left(-\frac{65167}{RT}\right)$$

$$K_6 = 0.152 \exp\left(\frac{6469}{RT}\right)$$

$$h = 324.7$$

Соответствующие результаты расчетов представлены на рис. 4 и 5.

Адекватность математической модели экспериментальным данным свидетельствует в пользу правомерности допущений, принятых при ее построении. Остановимся на предположениях, связанных с ролью карбоксильных групп в процессе гидролитической полимеризации лактамов в присутствии карбоновых кислот.

Как видно, карбоксильные группы в этом процессе играют различную роль. Во-первых, они катализируют реакции по механизму специфиче-

ского протонного или общего кислотного катализа [1]. Очевидно, что активность групп COOH в данном случае определяется их кислотностью, которая падает при переходе от ОБД к соли АГ и далее к концевым карбоксильным группам, образовавшимся из лактама. Найденная при идентификации модели величина параметра $h \gg 1$ согласуется с предположением о существенно более высокой кислотности групп COOH в ОБД.

Во-вторых, карбоксильные группы участвуют в реакции поликонденсации – реакция (II), в-третьих – в раскрытии лактамного цикла по реакциям (V) и (VI). Активность карбоксильных групп в этих реакциях определяется их нуклеофильной или электрофильной способностью в зависимости от механизма реакции. Например, в условиях кислотного катализа группа COOH может реагировать с протонированной молекулой лактама как нуклеофил, а в некатализитической реакции поликонденсации с аминной группой карбоксильная группа является электрофилом. В связи с этим для более глубокого понимания механизма процесса и роли, которую играют в нем карбоксильные группы различных типов, требуются более детальные кинетические данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М.: Химия, 1988.
2. Reimschussel H.K. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1977. V. 12. № 1. P. 65.
3. Tai K., Teranishi H., Arai Y., Tagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 1. P. 211.
4. Tai K., Teranishi H., Arai Y., Tagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 1. P. 74.
5. Tai K., Tagawa T. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. № 22. P. 192.
6. Кузнецов В.В., Раевская Е.Г., Арцис Е.С., Силинг М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 13.
7. Вальшикина Л.И., Арцис Е.С., Харузина В.С. Полиамидные конструкционные материалы. М.: НИИТЭХим, 1986. С. 17.
8. Шуршалина Е.Н., Арцис Е.С., Булат А.Х., Слоним И.Я., Карапанян О.М., Коновалова Б.Е., Васильева В.А. // Пласт. массы. 1990. № 7. С. 87.
9. Шуршалина Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИИ пластических масс им. Г.С. Петрова, 1992.
10. Кларе Г., Фрицье Э., Гребе Ф. Синтетические полиамидные волокна. М.: Мир, 1966.
11. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.
12. Жубанов Б.А. // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1979. С. 171, 178.
13. Доброхотова М.К., Носова Л.А., Арцис Е.С., Луцик В.В., Силинг М.И. // Пласт. массы. 1980. № 4. С. 27.
14. Раевская Е.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИИ пластических масс им. Г.С. Петрова, 1991.
15. Кузнецов В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИИ пластических масс им. Г.С. Петрова, 1989.
16. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979.
17. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.
18. Барлин Дж.Б., Перрен Д.Д. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1303.
19. Кузнецов В.В., Арцис Е.С., Силинг М.И., Вальшикина Л.И., Марычева Т.Ф. // Пласт. массы. 1989. № 9. С. 32.
20. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
21. Разумовский Л.П., Маркин Р.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1718.
22. Разумовский Л.П., Маркин Р.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1740.
23. Giori C., Hayes B.T. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 2. P. 351.

Mathematical Modeling of the Synthesis of Modified Polycaprolactam

M. I. Siling, A. E. Golland, E. N. Shurshalina, E. S. Artsis, and V. V. Kuznetsov

Petrov Research Institute of Plastics, Perovskii pr. 35, Moscow, 111024 Russia

Abstract—A mathematical model of the synthesis of an ϵ -caprolactam copolymer with hexamethylenediamine adipate and oligobutadine rubber has been developed. The model adequately describes experimental data in a broad range of process temperatures and monomer concentrations. The role of carboxy groups in the reactions of hydrolytic polymerization of lactams is considered on the basis of results obtained.