

## КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Б. В. Павлов, Г. В. Королев*

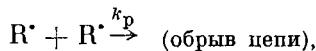
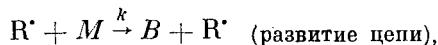
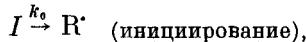
Для ускорения многих цепных процессов в промышленности и в исследовательской практике широко применяются инициаторы. Так, например, при газофазном окислении метана с целью получения формальдегида, а также при окислении многих других углеводородов инициаторами служат окислы азота. Существуют различные инициаторы: органические перекиси, гидроперекиси, азосоединения, ионы переменной валентности и т. д.

Цепные инициированные процессы имеют некоторые кинетические особенности, и цель настоящей работы — рассмотрение их на основе простейшего цепного механизма.

## 1. Кинетика инициированной цепной реакции

В неразветвленной цепной реакции скорость превращения ( $w$ ) определяется скоростью зарождения активных центров. Поэтому добавки веществ (так называемых инициаторов), способных генерировать активные центры с большей скоростью, чем исходные продукты, и, следовательно, увеличивающие концентрацию активных центров в реакционной системе, увеличивают  $w$ . Однако чем больше концентрация активных центров [ $R'$ ], тем большее скорость рекомбинации их и тем большая часть инициатора расходуется бесполезно, что может привести к уменьшению выхода конечного продукта цепной реакции. Это обстоятельство определяет специфику инициированного цепного превращения.

Рассмотрим простейшую схему неразветвленной цепной реакции в присутствии инициатора:



где  $I$ ,  $M$  и  $B$  — молекулы инициатора, исходного вещества и конечного продукта, соответственно;  $k_0$ ,  $k$  и  $k_p$  — константы скорости соответствующих элементарных реакций.

Полагая, в целях простоты, что  $I$  распадается мономолекулярно, получим

$$[I] = [I_0] e^{-k_0 t}, \quad (1)$$

где  $[I]_0$  — концентрация  $I$  в начальный момент ( $t = 0$ ).

При установившемся процессе  $k_0 [I] = k_p [R']^2$ , откуда, принимая во внимание (1), получим

$$[R'] = \sqrt{\frac{k_0 [I_0]}{k_p}} e^{-\frac{k_0 t}{2}}. \quad (2)$$

Скорость превращения  $M \rightarrow B$  равна

$$w = -\frac{d[M]}{dt} = k[R][M]. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3), получим

$$w = k \sqrt{\frac{k_0[I_0]}{k_p}} [M] e^{-\frac{k_0}{2}t}. \quad (4)$$

Интегрирование (4) при условии  $t = 0$ ,  $[M] = [M_0]$  дает

$$[M] = [M_0] \exp[-\alpha / k_0 (1 - e^{-\frac{k_0}{2}t})], \quad (5)$$

где  $\alpha = 2k \sqrt{k_0[I_0] / k_p}$ . Глубина превращения  $\theta$ , равная  $\frac{[M_0] - [M]}{[M_0]}$ , представится выражением

$$\theta = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha}{k_0}(1 - e^{-\frac{k_0}{2}t})\right]. \quad (6)$$

При малых  $\theta$  выражение (6) можно упростить, разложив в ряд величину

$$\exp[-\alpha / k_0 (1 - e^{-\frac{k_0}{2}t})] = 1 - \alpha / k_0 (1 - e^{-\frac{k_0}{2}t}); \quad (7)$$

тогда, подставляя  $\alpha = 2k \sqrt{k_0[I_0] / k_p}$  и (7) в (6), получим:

$$\theta = \frac{2k \sqrt{k_0[I_0]}}{\sqrt{k_0 k_p}} (1 - e^{-\frac{k_0}{2}t}).^1 \quad (8)$$

Скорость превращения  $\rho = d\theta / dt$  равна:

$$\rho = \frac{k \sqrt{k_0[I_0]}}{\sqrt{k_p}} e^{-\frac{k_0}{2}t}. \quad (9)$$

Начальная скорость

$$\rho_0 = \frac{k \sqrt{k_0[I_0]}}{\sqrt{k_p}} \quad (10)$$

и, очевидно, она тем больше, чем с большей скоростью инициатор генерирует активные центры (чем больше  $k_0$ ).

Конечная глубина превращения

$$\theta_k = \frac{2k \sqrt{k_0[I_0]}}{\sqrt{k_0 k_p}}, \quad (11)$$

наоборот, падает с увеличением  $k_0$ .

Таким образом, использование инициаторов с очень большой величиной  $k_0$  может привести к тому, что  $\theta_k$  будет настолько мало, что его невозможно будет заметить на опыте, и ход реакции в присутствии инициатора практически не будет отличаться от хода неинициированной реакции. Очевидно, с этим связаны неудачи при попытках инициирования реакций слишком реакционноспособными веществами. Так, например, мы инициировали цепное окисление смесей  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  при  $500^\circ$  в статических условиях добавками 1%  $\text{O}_3$ , который в этих условиях распадается практически нацело с образованием свободных радикалов  $\dot{\text{O}}$ .

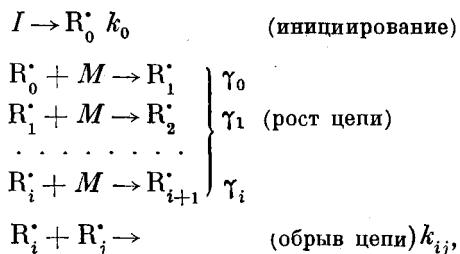
<sup>1</sup> После направления данной статьи в печать авторам стало известно, что уравнение, аналогичное уравнению (8) приводится (без вывода) в кратком сообщении А. В. Тобольского (J. Amer. Chem. Soc., 80, 5927, 1958).

в течение  $\tau < 1$  сек. Поскольку в статических условиях неопределенность начала отсчета времени составляла  $\sim 2$  сек., мы наблюдали, что реакция в присутствии добавок  $O_3$  протекает практически с той же скоростью, что и неинициированная реакция. Аналогичные результаты получены в струевых условиях для термического ( $1200^\circ$ ) разложения  $CH_4$ , инициированного добавками азометана. Ускоряющее действие инициатора наблюдалось лишь при очень малых ( $\sim 10^{-3}$  сек.) временах контакта.

## 2. Кинетика инициированной полимеризации

Реакция полимеризации является наиболее характерным примером неразветвленных цепных процессов.

Применим приведенные выше соотношения для анализа кинетики инициированной полимеризации, протекающей, в общем случае, по схеме:



где:  $k_0$ ,  $\gamma_i$  и  $k_{ij}$  — константы скоростей соответствующих элементарных реакций.

В стационарных условиях скорость полимеризации определится выражением

$$w = \sum_i \gamma_i [R_i^{\cdot}] [M].$$

Концентрация радикалов ( $\Sigma R_i^{\cdot}$ ) определяется условием равенства скоростей зарождения и рекомбинации:

$$k_0 [I] = \sum_i \sum_j k_{ij} [R_i^{\cdot}] [R_j^{\cdot}].$$

В целях простоты мы не будем различать радикалы  $R_0^{\cdot}$ ,  $R_i^{\cdot}$  по реакционной способности, т. е. положим:  $\gamma_i = k$ . Кроме того, будем считать, что  $k_{ij}$  одинаковы и равны  $k_p$ , что приблизительно верно для начальной стадии полимеризации.

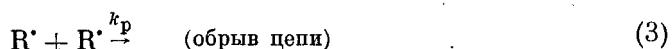
При этих предположениях:

$$w = k [R^{\cdot}] [M] \text{ и } k_0 [I] = k_p [R^{\cdot}]^2,$$

где

$$[R^{\cdot}] = \sum_i [R_i^{\cdot}].$$

Тогда превращение мономера можно выразить упрощенной схемой:



и, следовательно, для скорости и глубины превращения при полимеризации будут пригодны формулы, полученные в разделе 1.

Пользуясь выражениями (10) и (11), проанализируем результаты полученные Имото с сотрудниками [1,2] для полимеризации стирола и винилхлорида, инициированной смесью перекиси бензоила ( $\Pi$ ) и диметиланилина (ДМА). Инициирующей реакцией в этом случае является бимолекулярное взаимодействие [3]:



В соответствии с общей схемой (1)—(3) величина  $k_{ii} = k_0 / [\text{ДМА}]$ .

Как показано в опытах Имото [1], величину  $[\text{ДМА}]$  можно считать практически не зависящей от времени; поэтому приведенное интегрирование уравнения (4) вполне законно, и можно считать, что распад  $\Pi$  с образованием  $\text{R}^{\cdot}$  протекает по мономолекулярному закону с константой скорости  $k_0$ , величина которой равна  $k_0 = k_{ii} [\text{ДМА}]$ .

А) Скорость полимеризации. Применительно к условиям опытов Имото выражение (10) можно представить следующим образом:

$$\rho_0 = \frac{k V \sqrt{k_{ii} [\text{ДМА}] [\Pi_0]}}{\sqrt{k_p}}, \quad (10')$$

т. е. при постоянной исходной концентрации инициатора начальная скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации активатора.

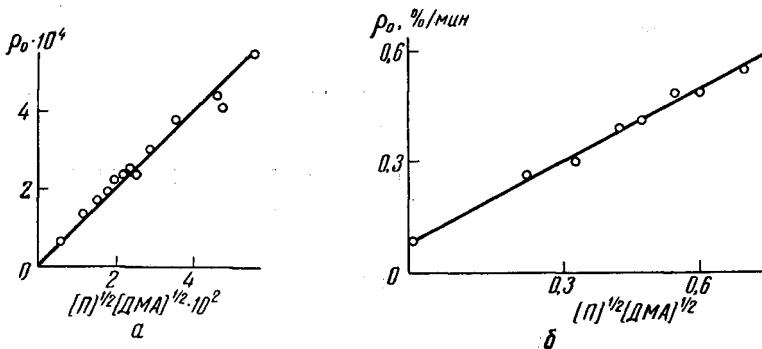


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации перекиси бензоила и диметиланилина при 50°: а — стирола в блоке, б — винилхлорида в тетрагидрофуране

Как видно из рис. 1, а, б, построенных по данным Имото для полимеризации стирола в блоке [1] и винилхлорида в тетрагидрофуране [2], зависимость (10') удовлетворительно выполняется.

Заметим, что угловой коэффициент ( $A$ ) полученных прямых равен:

$$A = \frac{k V \sqrt{k_{ii}}}{\sqrt{k_p}}.$$

Б) Выход полимера. Для полимеризации, инициированной аминоперекисной системой, представим (11) в следующем виде:

$$\theta_k = 2k \sqrt{[\Pi_0]} / \sqrt{k_{ii} [\text{ДМА}] k_p}. \quad (11')$$

Зависимость  $\theta_k$  от  $\sqrt{[\Pi]} / \sqrt{[\text{ДМА}]}$  изображена на рис. 2, а и б (по данным Имото [1]).

Угловой коэффициент  $B$  полученных прямых равен:

$$B = \frac{2k}{V k_i k_p}.$$

Нетрудно заметить, что отношение угловых коэффициентов  $B/A$  равно:

$$\frac{B}{A} = \frac{2}{k_i}.$$

Вычислим отсюда  $k_i$  для стирола

$$A = 1,15 \cdot 10^{-3}; \quad B = 0,125,$$

откуда

$$k_i = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль сек.}$$

Сравним рассчитанную величину  $k_i$  с экспериментальным значением  $k_i$ , которую можно определить из опытов [1] по распаду  $\Pi$  в присутствии DMA при той же температуре. Экспериментальная величина  $k_i$  равна  $1,31 \cdot 10^{-2}$  л/моль сек.

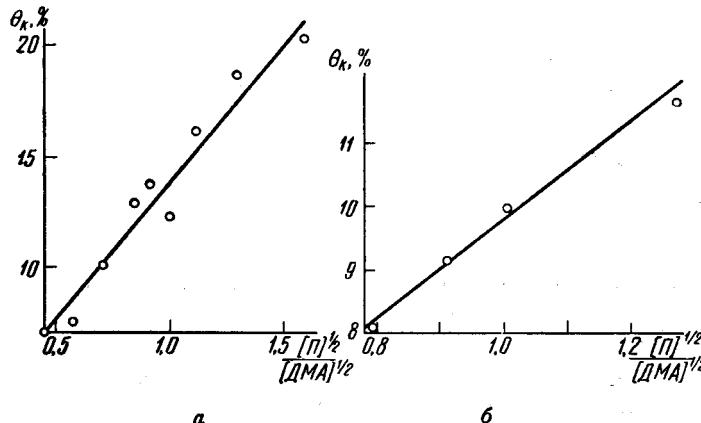


Рис. 2. Зависимость конечной глубины полимеризации от концентрации перекиси бензоила и диметиланилина при 50°:  
а — стирола в блоке, б — винилхлорида в тетрагидрофуране

**В) Степень полимеризации.** Среднечисловая степень полимеризации  $P$  равна отношению количества заполимеризованного за время  $t$  мономера к количеству образовавшихся полимерных молекул  $N$ . В случае диспропорционирования радикалов  $N = \Delta\Pi$ . Тогда

$$P = \frac{\theta [M_0]}{\Delta\Pi}, \quad (12)$$

где  $\Delta\Pi$  — количество инициатора (перекиси), распавшегося за время  $t$ .

Из (1) (см. раздел 1) следует:

$$\Delta\Pi = [\Pi_0] (1 - e^{-k_i [DMA] t}). \quad (13)$$

Перепишем (8) в виде:

$$\theta = \frac{2k V [\Pi_0]}{V k_i [DMA] k_p} \left( 1 - e^{-\frac{k_i [DMA]}{2} t} \right). \quad (8')$$

Подставив (8') и (13) в (12), получим

$$P = \frac{2k [M_0]}{V k_i [DMA] k_p [\Pi_0]} \frac{\left( 1 - e^{-\frac{k_i [DMA]}{2} t} \right)}{\left( 1 - e^{-k_i [DMA] t} \right)}. \quad (12')$$

Выражение для начальной степени полимеризации  $P_0$  получим из (12'), разлагая в ряд экспоненты в числителе и в знаменателе:

$$P_0 = \frac{k [M_0]}{\sqrt{k_{ii} [\text{ДМА}] [\Pi_0] k_p}}. \quad (12'')$$

Нетрудно заметить, что при достаточно больших  $t$  (12) превращается в

$$P_k = \frac{2k [M_0]}{\sqrt{k_{ii} [\text{ДМА}] [\Pi_0] k_p}}. \quad (12''')$$

Сопоставление (12'') и (12''') дает

$$P_k = 2P_0. \quad (14)$$

Зависимость  $P_0$  от [ДМА] для стирола представлена на рис. 3 (по данным Имото [1]). К сожалению, описание методики эксперимента не позволяет судить о степени точности, с которой определялось  $P$  в опытах Имото.

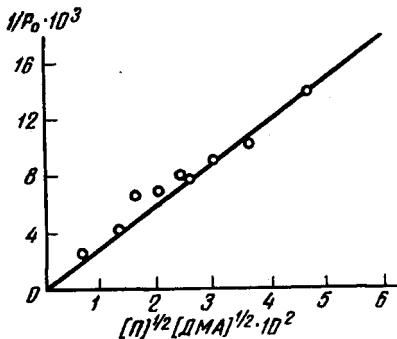


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной степени полимеризации от концентрации перекиси бензоила и диметиланилина при 50°

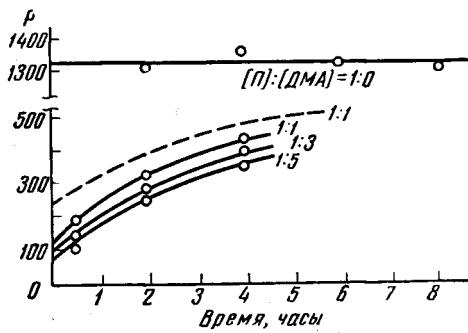


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени полимеризации стирола в блоке от времени превращения при 50°.

Отношение концентраций инициатора и активатора указано цифрами при кривых. Пунктиром показана теоретическая кривая

Можно также грубо оценить величину  $P_0$  следующим образом. Поскольку

$$B = 2k / \sqrt{k_{ii} k_p},$$

то, подставляя (15) в (12''), получим

$$P_0 = \frac{BM_0}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{[\text{ДМА}] [\Pi_0]}}. \quad (16)$$

Рассчитанные по (16) величины  $P_0$  представлены в таблице ( $[M]_0 = 8,7 \text{ моль/л}$ ,  $B = 0,125$ ).

Начальная степень полимеризации  
( $[\Pi] = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ )

$[\text{ДМА}] \cdot 10^4$ моль/л	0,41	0,82	1,23	2,04	2,86	3,26	4,12	6,18	10,30
$P_0, \text{ найдено}$	400	250	180	145	125	130	110	100	75
$P_0, \text{ вычислено}$	575	400	330	250	218	203	180	148	115

Зависимость  $P_0$  от  $t(12')$  передает лишь качественно-экспериментальный ход кривой (рис. 4), что, очевидно, следует отнести за счет упрощения механизма полимеризации.

Г) Учет передачи цепи мономеру. В приведенных выше расчетах мы не учитывали возможность передачи цепи мономеру. Понятно, что учет этой реакции не изменит выражение для скорости превращения мономера, так как акт передачи не приводит к гибели радикала, но передача цепи уменьшает степень полимеризации.

Последняя к моменту времени  $t$  равна отношению количества заполимеризовавшегося мономера к количеству образовавшихся полимерных молекул. Первая величина равна

$$\int_0^t k [R] [M] dt,$$

вторая

$$\int_0^t (k_p [R]^2 + k_{pp} [R] [M]) dt,$$

где  $k_{pp}$  — константа скорости передачи цепи мономеру. Тогда степень полимеризации представится выражением

$$P = \frac{\int_0^t k [R] [M] dt}{\int_0^t k_p [R]^2 dt + \int_0^t k_{pp} [R] [M] dt}.$$

В том случае, если  $k_{pp} \ll k_p [R] / [M] = \sqrt{k_0 k_p} / [M]$ ,

$$P = \frac{\int_0^t k [R] [M] dt}{\int_0^t k [R]^2 dt} = \frac{\theta [M_0]}{\Delta [\Pi]} \quad (18)$$

и справедливы все зависимости, о которых говорилось ранее (см. 12).

Если же  $k_{pp} \gg \frac{k_p R}{M}$  (19), то

$$P = \frac{\int_0^t k [R] [M] dt}{\int_0^t k_{pp} [R] [M] dt} = \frac{k}{k_{pp}} \quad (20)$$

и, следовательно, степень полимеризации в этом случае не зависит ни от каких параметров, кроме температуры. С этой точки зрения становятся понятными экспериментальные результаты [1] по полимеризации стирола в блоке при  $50^\circ$  (см. рис. 4). В присутствии ДМА, когда  $k_0$  достаточно велико (ибо  $k_0 = k_i [\text{ДМА}]$ ), чтобы выполнялось условие (17),  $P$  следует уравнению (18) и является, таким образом, возрастающей функцией времени превращения. В отсутствие ДМА, когда  $k_0$  мало и выполняется условие (19),  $P$  следует уравнению (20) и, следовательно, не изменяется в ходе полимеризации.

### **3. Практические замечания**

Зависимость начальной скорости  $\rho_0$  и глубины полимеризации  $\theta$  от константы  $k_0$  скорости распада инициатора позволяет правильно поставить вопрос о подборе подходящего инициатора. Обычно качество инициатора отождествляется с его способностью генерировать активные центры, т. е. с величиной  $k_0$ . Однако, как уже говорилось ранее, слишком высокое значение  $k_0$  приводит к уменьшению  $\theta$ . Из (6), переходя к пределу при  $t \rightarrow \infty$ , можно получить предельную глубину превращения:

$$\theta_\infty = 1 - e^{-\frac{2k\sqrt{I_0}}{\sqrt{k_0 k_p}}}. \quad (6')$$

Из (6') следует, что инициатор будет «хорошим» (т. е.  $\theta \approx 1$ ) только при условии

$$2k\sqrt{|I_0|}/\sqrt{k_0 k_p} > 1,$$

или

$$k_0 < 4k^2 [I_0]/k_p, \quad (21)$$

т. е. при условии, что он достаточно стабилен.

Пока  $k_0$  удовлетворяет условию (21), переход к менее стабильным инициаторам (или увеличение добавок активатора) будет повышать  $\rho$ , практически не влияя на  $\theta \approx 1$ , в то время как при

$$k_0 > 4k^2 [I_0] / k_p$$

увеличение  $k_0$  приведет к росту  $\rho$  и к заметному падению  $\theta_\infty$ .

Ход кинетических кривых для различных  $k_0$  представлен качественно на рис. 5.

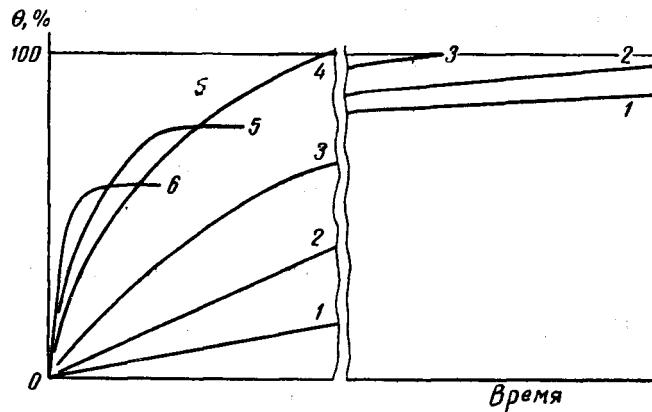


Рис. 5. Кинетические кривые при различных  $k_0$  (величины  $k_0$  последовательно возрастают от кривой 1 к кривой 6).

**1, 2, 3, 4** —  $k_0$  удовлетворяют условию (21); **5, 6**, —  $k_0$  не удовлетворяют этому условию

Условие (21) указывает практический путь увеличения эффективности инициатора. Константа рекомбинации  $k_p$  пропорциональна подвижности радикалов и, следовательно, обратно пропорциональна вязкости среды, в то время как константа продолжения  $k$  не зависит от подвижности  $R'$ . Поэтому увеличение вязкости реакционной среды тем или иным способом приводит к росту правой части неравенства (21), что позволяет применять инициаторы с большими  $k_0$  (т. е. проводить полимеризацию при больших скоростях без уменьшения  $\theta_\infty$ ). Вязкость среды можно увеличить, например, добавками того же полимера или инерт-

ных гелеобразующих агентов. Другим способом увеличения вязкости может служить повышение давления.

В заключение необходимо отметить, что все результаты, рассмотренные нами на примере реакции полимеризации, не специфичны лишь для полимеризационных процессов и вполне приложимы к любым цепным превращениям, которые могут быть представлены схемой [1]—[3]. Сообщения же о критериях пригодности того или иного инициатора, по-видимому, в общем виде приложимы ко всякой цепной реакции.

### Выводы

Рассмотрена кинетика инициированной полимеризации. Выведено соотношение, связывающее скорость инициирования с максимальным выходом полимера. Полученные результаты применены для анализа экспериментальных данных, касающихся полимеризации стирола и винилхлорида в присутствии системы инициатор-активатор (перекись бензоила-диметиланилина). Сформулированы условия для наиболее выгодного режима инициирования.

Лаборатория анизотропных структур  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 IV 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. I m o t o , T. O t s u , T. O t a , Makromol. Chem., 16, 10, 1955.
2. M. I m o t o , T. O t s u , K. K i m u r a , J. Polymer Sci., 15, 475, 1955.
3. T. H. M e l t z e r , A. V. T o b o l s k y , J. Amer. Chem. Soc., 76, 5178, 1954.

### KINETICS OF INDUCED POLYMERIZATION

*B. V. Pavlov, G. V. Korolev*

#### Summary

The kinetics of induced polymerization have been considered. An expression has been derived correlating the rate of initiation with maximum polymer yield. The results obtained have been applied to an analysis of experimental data on the polymerization of styrene and vinylchloride in the presence of the system initiator activator (benzoyl peroxide — dimethylaniline). Conditions have been stipulated for the most advantageous induced process.