

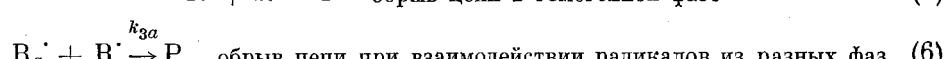
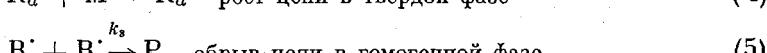
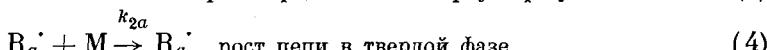
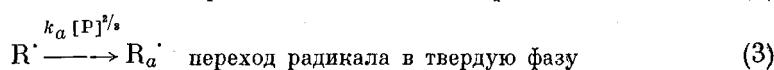
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ

IV. КИНЕТИКА ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

С. Г. Любецкий, В. В. Мазурек

В предыдущем сообщении [1] были приведены экспериментальные данные о полимеризации этилена в условиях гетерогенности системы мономер—полимер (70° , 100—600 ат, инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты, бензол 0—0,28 моль/л). Характерные особенности процесса в указанных условиях — рост молекулярного веса полимера по мере увеличения глубины конверсии и постоянство скорости полимеризации — были объяснены тем, что процесс протекает в основном за счет «живых» радикалов в твердой фазе. Существование последних было подтверждено опытами, показавшими, что полимеризация продолжает развиваться в условиях, когда инициатор не распадается. Представления о механизме процесса, развитые в указанной работе [1], носят качественный характер.

В настоящем сообщении показано, что на основе этих соображений можно вывести кинетические зависимости, характерные для рассматриваемого процесса, и, по-видимому, справедливые для более общего случая гетерофазной полимеризации. Следует отметить, что кинетическая трактовка гетерофазной полимеризации, имеющаяся в литературе [2—4], не могла быть использована для обработки экспериментальных данных, изложенных в [1]. Более того, Бэмфорд [5] полагает, что не может быть какой-либо простой кинетической зависимости для гетерофазной полимеризации. Между тем, сравнительно простая зависимость скорости реакции от времени может быть получена, если исходить из следующего механизма процесса.



принятые обозначения: I — инициатор, R^\cdot — радикал гомогенной фазы, R_a^\cdot — радикал в твердой фазе («живой» полимер), M — мономер, P — полимерная молекула, k_1 — константа скорости инициирования, k_2 — константа скорости роста цепи в гомогенной фазе, k_{2a} — константа скорости роста цепи на поверхности твердой фазы, k_3 — константа скорости обрыва

* Предполагается, что скорость распада инициатора не зависит от концентрации мономера; в этом случае $k_1 = f k_d$.

цепи в гомогенной фазе, k_{3a} — константа скорости обрыва в твердой фазе, k_a — константа скорости перехода радикала в твердую фазу.

Приведенная схема механизма реакции основывается на следующих допущениях: а) Обрыв цепи происходит либо в гомогенной фазе, либо в результате взаимодействия радикала твердой фазы с радикалом из гомогенной фазы. Реакции обрыва за счет взаимодействия двух радикалов твердой фазы не происходит. Это является одной из важнейших особенностей гетерофазной полимеризации с выделением полимера в виде твердой фазы, нерастворимой и не набухающей в реакционной среде.

б) Скорость перехода радикала в твердую фазу зависит от концентрации радикалов в объеме и от величины поверхности твердой фазы. Поверхность твердой фазы пропорциональна концентрации полимера в степени $\frac{2}{3}$. Это справедливо в том случае, если средний размер полимерных молекул не меняется во времени. Фактически же в ходе полимеризации с участием «живых» полимеров средний размер полимерных молекул (коэффициент полимеризации) увеличивается. В виде первого приближения принимается, что изменение поверхности за счет увеличения коэффициента полимеризации может быть учтено некоторой постоянной величиной, входящей в виде сомножителя в k_a . Константа скорости перехода радикала в твердую фазу (k_a) находится в функциональной зависимости от средних размеров радикалов гомогенной фазы. В свою очередь, средний размер радикалов гомогенной фазы зависит (при прочих постоянных условиях) от концентрации мономера. При постоянной концентрации мономера k_a является постоянной величиной. Принимая условия квазистационарности, можно на основании уравнений (1) — (6) написать:

$$\frac{d[R]}{dt} = 2k_1[I] - k_3[R]^2 - k_a[P]^{\frac{2}{3}}[R] - k_{3a}[R_a][R] = 0, \quad (7)$$

$$\frac{d[R_a]}{dt} = k_a[P]^{\frac{2}{3}}[R] - k_{3a}[R_a][R] = 0, \quad (8)$$

откуда

$$[R_a] = \frac{k_a}{k_{3a}} [P]^{\frac{2}{3}}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), получим

$$k_3[R]^2 + 2k_a[P]^{\frac{2}{3}}[R] - 2k_1[I] = 0, \quad (10)$$

$$[R] = \frac{-k_a[P]^{\frac{2}{3}} + \sqrt{k_a^2[P]^{\frac{4}{3}} + 2k_1k_3[I]}}{k_3}. \quad (11)$$

Скорость реакции полимеризации

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M][R] + k_{2a}[M][R_a]. \quad (12)$$

Подстановка (11) и (9) в (12) приводит к

$$-\frac{d[M]}{dt} = [M] \left\{ k_2 \frac{-k_a[P]^{\frac{2}{3}} + \sqrt{k_a^2[P]^{\frac{4}{3}} + 2k_1k_3[I]}}{k_3} + \frac{k_{2a}k_a}{k_{3a}} [P]^{\frac{2}{3}} \right\}. \quad (13)$$

Допуская, что обрыв цепи происходит путем рекомбинации*, можно считать, что в каждый данный момент времени

$$[P] = [I]_0 - [I], \quad (14)$$

где $[I]_0$ — начальная концентрация инициатора, $[I]$ — концентрация ини-

* Возможность обрыва путем диспропорционирования может быть учтена дополнительным множителем $1 < \alpha < 2$.

циатора в данный момент. Выразим $[P]$ через $[I]_0$:

$$[P] = [I]_0 (1 - e^{-k_1 t}). \quad (15)$$

Подставляя (15) в (13), получаем уравнение для скорости полимеризации в наиболее полном виде:

$$-\frac{d[M]}{dt} = [M] \left\{ k_2 \frac{-k_0 [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_1 t})^{1/2} \sqrt{k_a^2 [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_1 t})^{1/2} + 2k_1 k_3 [I]_0 e^{-k_1 t}}}{k_3} + \frac{k_{2a} k_a}{k_{3a}} [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_1 t})^{1/2} \right\}. \quad (16)$$

Рассмотрение уравнения (16) показывает, что в начальный момент времени, т. е. при $t \rightarrow 0$, уравнение (16) переходит в:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{\sqrt{2} k_2 k_1^{1/2} [M] [I]_0^{1/2}}{k_3^{1/2}}, \quad (17)$$

т. е. в обычное уравнение скорости гомогенной полимеризации. Это отвечает экспериментальным результатам [1]. Для показателя степени при $[I]$ были получены значения, близкие к 0,5 (при продолжительности реакции 1 час).

При большой глубине процесса концентрация инициатора стремится к нулю, т. е. $e^{-k_1 t} \rightarrow 0$.

В этом случае уравнение (16) переходит в:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_{2a} k_a}{k_{3a}} [M] [I]_0^{1/2}. \quad (18)$$

Это означает, что после израсходования инициатора скорость полимеризации должна сохранять постоянное значение, причем абсолютная величина скорости находится в прямой зависимости от начальной концентрации инициатора в степени $2/3$.

Уравнение (16) может быть значительно упрощено, если сделать до пущения:

$$\frac{k_{2a}}{k_{3a}} \approx \frac{k_2}{k_3}, \quad (19)$$

т. е. отношение констант скоростей роста и обрыва не изменяется при переходе радикалов в твердую фазу. Тогда уравнение (16) преобразуется в

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2}{k_3} [M] \sqrt{k_a^2 [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_1 t})^{1/2} + 2k_1 k_3 [I]_0 e^{-k_1 t}}. \quad (20)$$

На основании предложенного механизма реакции можно вывести зависимость среднего коэффициента полимеризации от времени. Средний коэффициент полимеризации \bar{P}_n , выражается отношением скорости роста цепи к скорости обрыва. В рассматриваемом случае (т. е. в отсутствие актов передачи пепти), а также при допущении, что обрыв происходит путем рекомбинации *.

$$\bar{P}_n = \frac{-2d[M]/dt}{k_3 [R']^2 + k_{3a} [R'] [R_a']}. \quad (21)$$

* По данным ИК-спектроскопии полимеры, образующиеся в описанных условиях практически не содержат винильных связей. Содержание винилиденовых связей в полимере при характеристической вязкости 1,5–2,0 не превышает 0,02 на 1000 С-атомов. Результаты изучения типа и относительного содержания ненасыщенных алькенов в полистиллене будут приведены в специальном сообщении.

Учитывая сделанное допущение (19) и используя уравнение (12), получаем

$$\bar{P}_n = \frac{2k_2 [M]}{k_3 [R']} . \quad (22)$$

Подстановка вместо $[R']$ его значения из (11) с учетом уравнения (15) приводит к

$$\bar{P}_n = \frac{2k_2 [M]}{\sqrt{k_a^2 [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_1 t})^{1/2} + 2k_1 k_3 [I]_0 e^{-k_1 t} - k_a [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_1 t})^{1/2}}} . \quad (23)$$

Рассмотрение уравнения (23) показывает, что при $t \rightarrow 0$, т. е. в начальной стадии реакции:

$$\bar{P}_n = \frac{\sqrt{2} k_2 [M]}{\sqrt{k_1 k_3 [I]_0}} , \quad (24)$$

т. е. имеем обычное уравнение для гомогенной полимеризации. При большой глубине конверсии $e^{-k_1 t} \rightarrow 0$ и

$$\bar{P}_n = \frac{2k_2 [M]}{k_a [I]_0^{1/2} - k_a [I]_0^{1/2}} \rightarrow \infty . \quad (25)$$

Это означает, что реакция после полного израсходования инициатора протекает на «живых» полимерах, т. е. на радикалах твердой фазы, обрыв путем встречи которых не происходит.

Общие закономерности, выражаемые выведенными уравнениями, правильно отражают экспериментально найденные зависимости при гетерофазной полимеризации этилена [1]. Справедливость допущений, положенных в основу механизма реакции гетерофазной полимеризации, может быть проверена расчетами по экспериментальным данным.

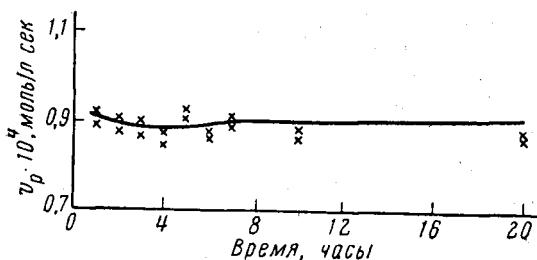


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена от времени:

500 атм, 60°, концентрация инициатора $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация бензола 0,14 моль/л. Точками отмечены экспериментальные данные; кривая рассчитана по формуле (20)

В уравнении (20) неизвестными являются величины k_2 , k_3 , k_a . Значение величины k_1 (константа скорости распада динитрила азоизомасляной кислоты при 70°) было рассчитано по данным Овербергера с сотрудниками [6].

На основании экспериментальных данных для начального периода реакции (при продолжительности опытов 1 час) был произведен расчет величины k_2^2/k_3 по уравнению (17). Получено значение $k_2^2/k_3 = 3,0 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек.

По экспериментальной величине скорости при продолжительности опыта 3 часа был произведен расчет величины k_a^2/k_3 с использованием уравнения (20). Значение $k_a^2/k_3 = 0,82 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек. По полученным значениям был произведен расчет зависимости скорости полимеризации от времени (рис. 1 и табл. 1).

Как видно из рис. 1, наблюдается вполне удовлетворительное (в пределах погрешности эксперимента) совпадение рассчитанной кривой с опытными данными в интервале от 1 до 20 час., что говорит в пользу справедливости сделанных допущений.

Был также произведен расчет изменения коэффициента полимеризации во времени. Для расчета были использованы значения k_a^2/k_3 и k_2^2/k_3 , вычис-

Таблица 1

Зависимость скорости и коэффициента полимеризации от продолжительности реакции при полимеризации этилена при 500 ат и 70°

Продолжительность реакции, часы	Скорость полимеризации $v_p \cdot 10^4$, моль/л·сек		Обратный коэффициент полимеризации $1/\bar{P}_n \cdot 10^4$	
	экспериментальная	рассчитанная по уравнению (20)	экспериментальный	рассчитанный
2	0,90—0,95	0,88	6,6—5,6	3,2
3	0,84—0,89	0,87	6,2—5,9	2,5
4	0,78—0,85	0,87	5,8—5,3	2,2
5	0,93—0,95	0,87	4,6—4,8	1,6
7	0,85—0,89	0,88	3,5—4,0	1,2
10	0,83—0,85	0,89	2,5—2,8	0,6
20	0,83—0,85	0,90	1,8—2,0	0,08

ленные по уравнениям (17) и (21). Как видно из табл. 1, наблюдается симбатность между рассчитанной и экспериментальной величиной $(1/\bar{P}_n)$. Характерным является тот факт, что вычисленные значения для коэффициента полимеризации (\bar{P}_n) больше, чем экспериментальные. Возможно, что это связано с процессом передачи цепи на мономер, а также погрешностью в определении молекулярных весов по характеристической вязкости.

Одним из следствий, вытекающих из выведенной зависимости скорости реакции от времени, является то, что при большой продолжительности реакции скорость ее должна быть прямо пропорциональна начальной концентрации инициатора в степени $2/3$ [уравнение (18)]. С целью экспериментальной проверки этого следствия были поставлены специальные опыты (продолжительностью до 10 час.), результаты которых приведены в табл. 2 и на рис. 2. Среднее значение для величины показателя степени при концентрации инициатора оказалось равным $0,65 \pm 0,03$.

В заключение следует остановиться на работе Мура и Партса [4], предложивших для полимеризации акрилонитрила в водном растворе аналогичный механизм. Принципиальным отличием предложенного ими механизма от рассмотренного в настоящей статье является предположение

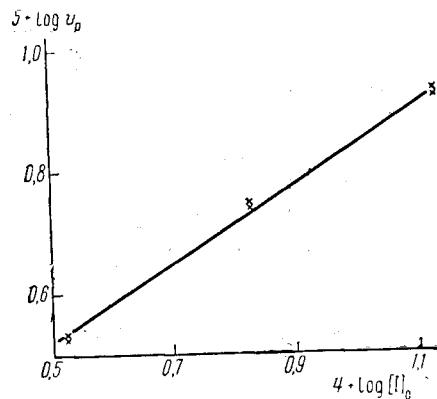


Рис. 2. Зависимость скорости реакции полимеризации этилена от начальной концентрации инициатора (500 ат, 70°, продолжительность 10 час.)

Таблица 2
Зависимость скорости реакции полимеризации этилена от начальной концентрации инициатора

(500 ат, 70°, продолжительность 10 час.)

Начальная концентрация инициатора $[I]_0 \cdot 10^4$, моль/л	Скорость реакции $v_p \cdot 10^4$, моль/л·сек	Начальная концентрация инициатора $[I]_0 \cdot 10^4$, моль/л	Скорость реакции $v_p \cdot 10^4$, моль/л·сек
13,50	8,20	6,75	5,33
13,50	8,30	3,38	3,36
6,75	5,45	3,38	3,44

о том, что концентрация свободных радикалов на поверхности полимера прямо пропорциональна концентрации радикалов в объеме. Это положение, справедливое для обычных адсорбционных равновесий, в данном случае неправильно. При установившемся стационарном состоянии скорость перехода радикалов на поверхность из объема равна скорости их исчезновения (обрыва). Скорости обоих процессов прямо пропорциональны концентрации радикалов в объеме. Отсюда следует, что стационарная концентрация радикалов на поверхности не зависит от концентрации их в объеме, а определяется отношением констант обеих скоростей.

Авторы выражают благодарность Б. А. Долгоплоску и С. Я. Френкелю за интерес к работе и ценные замечания.

Выводы

1. Рассмотрен механизм гетерофазной полимеризации этилена с участием «живых» полимерных цепей и выведено общее кинетическое уравнение для скорости полимеризации.

2. Установлено удовлетворительное сходжение выведенной зависимости с опытными данными.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский
Высокомолек. соед., 4, 533, 1962.
2. W. M. Thomas, J. J. Pellow, J. Polymer Sci., 13, 329, 1954.
3. J. Dugup, M. Magat, J. Polymer Sci., 18, 586, 1955.
4. D. E. Moore, A. G. Parts, Makromolek. Chem., 37, 108, 1960.
5. C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, 1958, p. 116.
6. G. Overberger, M. O. Shaughnessy, H. Shalit, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2661, 1949.

FREE RADICAL POLYMERIZATION OF ETHYLENE. IV. KINETICS OF THE HETEROPHASE POLYMERIZATION

S. G. Lyubetskti, V. V. Mazurek

Summary

An equation is derived for the rate of ethylene polymerization, with the polymer precipitating as a solid in the polymerization process:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2}{k_3} [M] \sqrt{k_a^2 [I]_0^{4/3} (1 - e^{-k_1 t})^{4/3} + 2k_1 k_3 [I]_0 e^{-k_1 t}}$$

where k_1 , k_2 and k_3 are rate constants of initiation, propagation and termination, respectively; k_a is the rate constant for the radical transition from the gaseous into the solid phase and $[I]_0$ is the initial concentration of the initiator. This is the particular form of a more general equation, from which it has been derived. The ratio of propagation and termination rate constants has been assumed to be the same for the gaseous and solid phases. The following are the characteristic features of the mechanism proposed for the polymerization process. The transition rate of the radical between the phases is proportional to the surface area of the solid. Radicals in the solid phase are incapable of mutual termination, the latter being due only to interaction with radicals of the gas phase. The derived equation is in accord with the experimental data.