

УДК 541.64

К ТЕОРИИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

III. ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ВЫПАДЕНИЕМ ПОЛУЧАЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА В СПЛОШНОЙ ОСАДОК

С. Я. Френкель, С. Г. Любецкий, Л. Г. Шалтыко

В предыдущих сообщениях были приведены общие соображения по теории гетерофазной полимеризации и рассмотрен специальный случай прохождения состояния системы через стадию устойчивой суспензии [1, 2].

Можно показать, что в любой n -фазной системе, где имеет место одноФазное инициирование, а рост идет постепенно во всех фазах при возможности как внутрифазного, так и межфазного обрыва, число максимумов весовой функции распределения будет равно n при диспропорционировании и $n(n + 1)/2$ при рекомбинации.

В [2] были описаны бифазные системы (третий тип полимеризации), в которых, несмотря на квазимономолекулярный механизм обрыва, наблюдалось три отчетливых максимума. Это кажущееся несоответствие простой теорией, изложенной в [1], может быть объяснено при допущении, что инициирование происходит в двух фазах.

Непосредственное обобщение этого вывода на n -фазную систему показывает, что полное количество максимумов должно равняться $n + (k - 1)$ при диспропорционировании и $\frac{1}{2}n(n + 1) + (k - 1)$ при рекомбинации, где k — число фаз, в которых возможно инициирование.

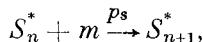
Рассмотрим подробнее вариант бифазной полимеризации с монофазным инициированием и выпадением образующегося полимера в осадок.

Первоначально система представляет собой гомогенный раствор мономера или чистый мономер. Образующийся полимер сразу же начинает выпадать в осадок и таким образом система разделяется на две фазы — сплошной осадок (кристаллический осадок или набухший гель) и жидкую фазу, в которой продолжается инициирование и рост цепей. По мере роста поверхности твердой фазы все большее значение приобретают межфазные реакции захвата цепей из жидкой фазы с продолжением их роста на поверхности или в объеме твердой фазы.

Рассмотрим простейший вариант, в котором рост цепей происходит только на поверхности. По аналогии с [1] разобьем весь процесс на ряд элементарных реакций.

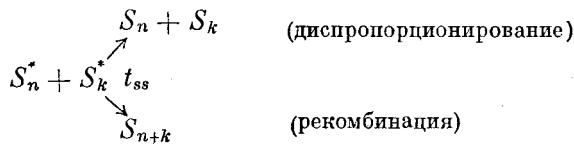
I. Инициирование в жидкой фазе с постоянной скоростью r_i .

II. Рост цепей в этой фазе



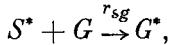
где S^* — макрорадикал, m — мономер, n — коэффициент полимеризации, p_s — скорость роста цепей в жидкой фазе.

III. Внутрифазный обрыв цепей в жидкой фазе



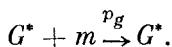
где S — мертвая цепь, t_{ss} — скорость обрыва цепей в жидкой фазе.

IV. Захват свободных радикалов поверхностью твердой фазы

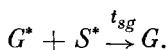


G — инертный участок поверхности, G^* — активный участок поверхности; скорость этой реакции r_{sg}

V. Рост цепей на поверхности со скоростью p_g



VI. Межфазный обрыв цепей со скоростью t_{sg}



Скорости обеих межфазных реакций t_{sg} и r_{sg} будут возрастать с увеличением поверхности F осадка. Каждой цепочке, растущей на этой поверхности, мы можем сопоставить некоторый эффективный элемент поверхности ΔF такой, что каждое столкновение радикала S^* из жидкой фазы с этим элементом ведет к обрыву цепи. Следовательно, накопление свободных радикалов на поверхности F продолжается до тех пор, пока не достигается равенство

$$\Delta F [G^*] = \frac{F}{2}, \quad (1)$$

где $[G^*]$ — поверхностная концентрация растущих цепей. Если это условие выполнено, то каждая пара столкновений с поверхностью в среднем сводится к обрыву кинетической цепи с последующей реактивацией или наоборот. Такую последовательность событий можно рассматривать как двухактную реакцию передачи цепи на твердую fazу.

После образования активной поверхности начинается постепенное изменение относительных концентраций свободных радикалов S^* и захваченных радикалов $[G^*]$.

В условиях квазистационарности, вследствие одного лишь изменения этих концентраций, полная скорость обрыва должна проходить через максимум при $[G^*] = [S^*]$ и потом постепенно падать. Тот факт, что теперь $[S^*]$ становится меньше $[G^*]$, показывает, что с этого момента некоторая часть захваченных цепей может расти без обрыва. С увеличением степени конверсии относительное количество таких цепей возрастает, и, наконец, весь процесс переходит в стадию ненарушенного роста живых цепей [4].

Выведем общее выражение численного молекулярно-весового распределения (МВР) $q_n(M)$ для «статической» стадии полимеризации, т. е. задолго до начала роста живых цепей. Используя лемму о равновесном распределении растущих цепей (см. [1]), получим для жидкой фазы

$$s^*(M) = a e^{-\alpha M}, \quad (2)$$

где

$$a = t_s / p_s m_0.$$

Здесь t_s — полная скорость удаления свободных радикалов из жидкой фазы, $t_s = t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}$; m_0 — молекулярный вес мономера.

Распределение мертвых цепей $s(M)$, образовавшихся в жидкой фазе при диспропорционировании, будет выражаться точно такой же формулой, а при рекомбинации

$$s(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M}. \quad (3)$$

На захваченных поверхностью растущих цепочках нарастают «довески» (см. [1]), распределенные по закону

$$f^*(M) = \beta e^{-\beta M}, \quad (4)$$

где новый статистический параметр $\beta = t_{sg}/p_g m_0$.

Применяя принцип инверсии (см. [1]) и используя теорему умножения вероятностей, получаем для окончательного распределения растущих цепей:

$$p^*(M) = \int_0^M s^*(\xi) f^*(M - \xi) d\xi = \frac{\alpha\beta}{\alpha - \beta} \{e^{-\beta M} - e^{-\alpha M}\}. \quad (5)$$

В случае диспропорционирования окончательное распределение мертвых цепей $p(M)$ останется таким же. При рекомбинации получим (ср. [1]):

$$p_{sg}(M) = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} p^*(M) - \frac{\beta}{\alpha - \beta} s(M). \quad (6)$$

Полное распределение будет выражаться формулами

$$q_n(M) = As^*(M) + Bp^*(M) \quad (7)$$

или

$$q_n(M) = A_1 s(M) + B_1 p_{sg}(M), \quad (8)$$

где множители A , B и A_1 , B_1 можно выразить через скорости элементарных реакций так же, как это было сделано в [1]. Отличие этого распределения от рассмотренного в [1] заключается в том, что оно остается бимодальным как при диспропорционировании, так и при рекомбинации. Это вполне понятно, так как третий механизм обрыва цепей, имевший место при соударении активных частиц супензии, здесь практически невозможен.

Положение несколько меняется, если осадок представляет собой набухший гель, в котором также возможно инициирование со скоростью r'_i , отличной от r_i . В этом случае цепи, начавшие рост в геле, могут образовать самостоятельное распределение, тождественное распределению довесков, которое даст независимый максимум на полной кривой распределения.

Подобное развитие событий должно соответствовать системам третьего типа, рассмотренным в [2], для которых наблюдались тримодальные распределения (см. [2], рис. 4).

Вернемся теперь к системам с монофазным инициированием, где образуется твердый кристаллический осадок, и попытаемся предсказать как должно меняться молекулярно-весовое распределение (МВР) со степенью конверсии. Для качественного рассмотрения достаточно принять во внимание только распределение «довесков» (4) и считать, что единственной переменной величиной в формуле для β является концентрация свободных радикалов в жидкой фазе $[S^*]$. Переходное состояние достигается, когда $[S^*] = [G^*]$. Если при этом условия квазистационарности все еще выполняются и если в начале переходного периода $\beta = \beta_0$ и $[S^*] = [S^*]_0$, то распределение гипотетических цепей, образовавшихся в процессе диспропорционирования одних только «довесков», равно

$$\begin{aligned} f(M) &= \int_{[S^*]}^0 \beta_0 [S^*] e^{-\beta_0 [S^*] M} d[S^*] = \\ &= \frac{1}{\beta_0 M^2} \{ \beta_0 [S^*]_0 M e^{-\beta_0 [S^*]_0 M} + (e^{-\beta_0 [S^*]_0 M} - 1) \}. \end{aligned} \quad (9)$$

Конечно, эту операцию нужно было бы применять к полному МВР «статического» типа, но это привело бы лишь к бесполезному усложнению задачи. Из уравнения (9) непосредственно вытекает, что максимум соответствующего парциального распределения будет смещаться на протяжении переходного периода по направлению к оси ординат до полного исчезновения (ср. [3]). Это смещение может сделать иерархичным и максимум образовавшегося на более ранней стадии парциального распределения $s^*(M)$ или $s(M)$.

После того, как образовалось распределение переходного периода, свободные радикалы в растворе исчерпываются и далее должен идти только ненарушенный рост живых цепей на поверхности твердой фазы. Предсказать априори форму соответствующего парциального распределения не представляется возможным; она будет предопределяться деталями переходного периода.

Таким образом, полное распределение на стадии ненарушенного роста живых цепей должно быть суперпозицией трех парциальных: вида $s^*(M)$ или $s(M)$; вида $p(M)$ или $p_{sg}(M)^*$ и сравнительно далеко отстоящего от них по оси M распределения живых цепей $q^*(M)$. Это распределение с увеличением степени конверсии смещается вправо по оси M .

Удобной системой для исследования такого «динамического» распределения, является описанная в работах [4] и [5] полимеризация этилена в критических условиях. В этих работах было показано, что в условиях гетерогенности системы мономер — полимер наблюдается увеличение молекулярного веса с ростом степени конверсии при сохранении постоянства скорости полимеризации даже после практически полного исчерпывания инициатора. Подобный ход процесса возможен лишь в условиях ненарушенного роста живых цепей.

Мы имеем здесь дело с типичной гетерофазной полимеризацией, отличающейся от рассмотренных выше лишь тем, что вместо жидкой фазы нужно рассматривать аэрозоль, образованный растущими цепочками полиэтилена, взвешенными в газовой фазе мономера. Поскольку все полимеризации, описанные в работах [4] и [5], велись ниже температуры плавления полиэтилена, твердой фазой является в этих условиях кристаллический осадок.

Очевидно, что в начальный период полимеризации реакции в газовой фазе, приводящие к парциальному распределению $s^*(M)$ или $s(M)$, протекают беспрепятственно; однако после того, как возникла достаточно развитая активная поверхность, вероятность взаимных столкновений свободных радикалов в аэрозоле станет значительно меньше вероятности их столкновений с активной поверхностью, и в первом приближении ее можно положить равной нулю. Тогда парциальное распределение $s^*(M)$ или $s(M)$, коль скоро оно уже возникло, в дальнейшем останется практически неизменным.

После того как активная поверхность образовалась, весь процесс изменится следующим образом: растущие цепи, все еще начинающие свой рост в газовой фазе, распределены до их захвата по закону (2), но с другим значением параметра α , ибо теперь полная скорость обрыва для газовой фазы оказывается равной скорости захвата радикалов S^* поверхностью.

В принципе, в такой системе мог бы возникнуть четвертый максимум при диспропорционировании цепей, начавших рост в газовой фазе, с цепями, растущими на поверхности. Однако при доминировании рекомбинации [5] такого дополнительного максимума быть не должно.

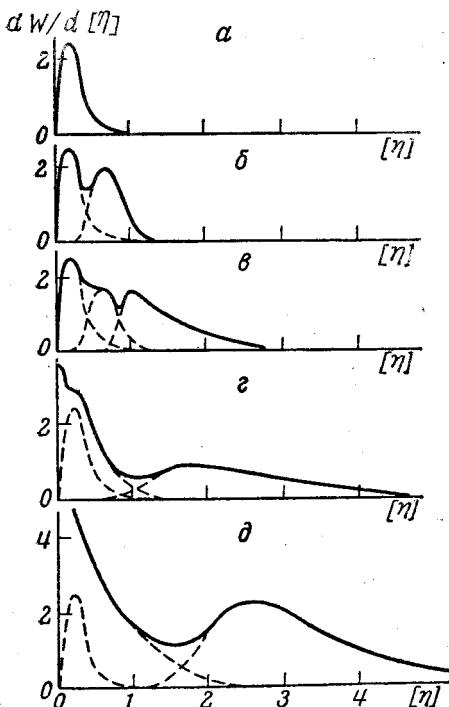
Для того чтобы проверить эти соображения, было проведено тщатель-

* Причем распределения s и p фактически сольются из-за изменений, претерпеваемых ими в переходный период.

ное фракционирование пяти образцов полиэтилена, полученных полимеризацией в абсолютно идентичных условиях, представленных ниже.

Давление, atm	$500 \pm 2-5$
Концентрация инициатора (динитрил азоизомасляной кислоты), моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$
Концентрация бензола, моль/л	0,14
Температура, °C	$70 \pm 0,3$

Полимеризацию прекращали через 2, 4, 7, 10 и 20 час. Все образцы фракционировали в одинаковых условиях дробным осаждением из 0,5%ных растворов в смеси бензилового спирта с тетралином 2 : 3 в присутствии неозона А (антиоксидант) последовательным понижением температуры от 135 до 95°. Во всех случаях было получено от 12 до 18 фракций, для каждой из которых определяли характеристическую вязкость в тетралине при 135°. Далее со всеми предосторожностями [6—8] были построены весовые дифференциальные кривые распределения по характеристическим вязкостям. Точность построения кривых — 10% в сравнительно низкомолекулярной области (до $[\eta] = 1,2$) и 20% — для высокомолекулярной.



Изменение молекулярно-весового распределения со степенью конверсии.

Полидисперсность представлена в виде дифференциальных кривых распределения по характеристической вязкости. Продолжительность полимеризации (часы): *a* — 2; *b* — 4; *c* — 7; *d* — 10; *e* — 20

примерно такой же величины, появляется после ведения процесса в течение 4 час. Следовательно, в самом деле, коль скоро активная поверхность образовалась, она уже адсорбирует практически все цепи, начинающие рост в газовой фазе; в соответствии с этим площадь, занимаемая первым максимумом, равна относительному весу полимера, пошедшего на образование первичной твердой фазы. Видно также, что рекомбинация доминирует над диспропорционированием, так как в последнем случае вырос бы низкомолекулярный максимум, возникший из-за накопления мертвых цепей, образовавшихся только в газовой фазе. Это полностью согласуется с прямыми кинетическими данными [4].

Дифференциальная кривая для полимеризации в течение 7 час. после графического разрешения максимумов обнаруживает существование уже трех парциальных распределений, причем первое остается без изменений,

Для того чтобы было удобнее проследить за изменениями парциальных распределений со степенью конверсии, первая кривая, соответствующая полимеризации в течение 2 час., была нормирована к единице. Все остальные кривые были нормированы к $1/2t$, где t — время полимеризации (следует напомнить, что степень конверсии в данной системе пропорциональна времени полимеризации [4]).

Для начала рассмотрим кривые для полимеризации в течение 2 и 4 час. (см. рисунок). Как легко убедиться, первичный максимум, в соответствии с предсказаниями, остается неизменным, хотя второй максимум,

тогда как второе распадается на два. Одно из них соответствует распределению живых цепей, а другое мы приписываем мертвым цепям, образовавшимся на активной поверхности.

Общая форма молекулярно-весового распределения резко изменяется, когда мы переходим к диаграмме, соответствующей полимеризации в течение 10 час. Первый максимум смазывается и количество низкомолекулярных фракций возрастает. Это означает, что начинается переход от стационарного состояния к практически неограниченному росту живых цепей.

Подобная же картина получена для полимеризации в течение 20 час. Здесь совершенно отчетливо виден широкий максимум для распределения живых цепей. Накопление относительно низкомолекулярных фракций стало еще значительнее, что может быть частично обусловлено реакциями передачи цепи в твердой фазе [5]. Таким образом, установлено полное согласие предсказанных и наблюдавших в действительности изменений МВР.

Выводы

На основании чисто статистических соображений выведены в общем виде молекулярно-весовые распределения (МВР), возникающие при бифазной полимеризации с моно- или бифазным инициированием при выпадении образующегося полимера в сплошной осадок. «Статическое» МВР, возникающее в условиях приблизительного равенства концентраций цепей, растущих в обеих фазах, получается бимодальным при монофазном и trimodalном при бифазном инициировании, независимо от типа реакции обрыва цепи. При быстром росте активной поверхности осадка и исчерпании инициатора происходит «перекачивание» свободных радикалов из гомогенной фазы на эту поверхность, и процесс полимеризации переходит в стадию ненарушенного роста живых цепей. Характер соответствующего «динамического» МВР, быстро изменяющегося со степенью конверсии, также может быть предсказан. Для проверки теоретических предположений было проведено фракционирование пяти образцов полиэтилена, полученных полимеризацией до разных выходов в идентичных критических условиях. Построенные по данным фракционирования кривые распределения согласуются с предсказаниями, основанными на статическом рассмотрении.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 393, 1962.
2. Л. Г. Шалтыко, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, В. Н. Луценко, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 5, 1527, 1963.
3. E. F. G. Herrington, A. Robertson, Trans. Faraday Soc., 37, 490, 1942; E. F. G. Herrington, ibid., 40, 236, 1944.
4. С. Г. Любецкий, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 4, 1027, 1962.
5. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский Высокомолек. соед., 4, 533, 1962.
6. С. Я. Френкель, Сб.: Успехи химии и технологии полимеров, вып. 3, Госхимиздат, 1960 г., стр. 160.
7. С. Я. Френкель, ЖВХО им. Менделеева, 6, 435, 1961.
8. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Г. М. Четыркина, Высокомолек. соед., 4, 207, 1962.

ON THE THEORY OF HETER PHASE POLYMERIZATION.
III. HETEROPHASE POLYMERIZATION WHEREIN THE POLYMER
PRECIPITATES AS A CONTINUOUS COAGULUM

S. Ya. Frenkel, S. G. Lyubetskii L. G. Shaltyko,

S u m m a r y

A general formula for the molecular weight distribution (MWD) arising in di-phase polymerization, with mono- or di-phase initiation, the polymer precipitating as a continuous coagulum, has been derived on the basis of purely statistical considerations. It has been shown that the «static» MWD arising under conditions of approximately equal growing-chain concentrations in both phases, long before exhaustion of the initiator, is always bi-modal in mono-and tri-modal in di-phase initiation, whatever the type of chain termination reaction. On rapid growth of the active surface of the deposit and exhaustion of the initiator, free radicals are pumped over to that surface from the homogeneous (liquid or gaseous) phase and the polymerization process passes into the stage of unlimited growth of living chains. The character of the corresponding «dynamic» MWD, changing sharply with the degree of conversion, can also be predicted. To verify the theoretical assumption of a «dynamic» MWD, fractionation of five polyethylene specimens, polymerized up to different yields under identical conditions (500 atm., 70°, azobisisobutyronitrile initiator in the presence of 0.14M benzene), was carried out. The distribution curves plotted from the fractionation data are in agreement with the predictions based on the statistical treatment. Examples of «static» MWD were given in Communication II.