

УДК 66.095.26

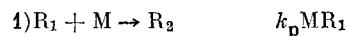
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

II. НЕСТАЦИОНАРНАЯ РЕАКЦИЯ

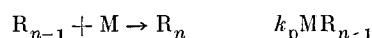
И. М. Бельговский, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян

В предыдущей работе нами рассматривалось использование теории рассеяния света для изучения элементарных актов механизма стационарной радикальной полимеризации [1]. Показано, что регистрация интенсивности рассеянного света во время реакции приводит к определению отношению квадрата константы роста цепи к эффективной константе гибели k_p^2 / k_t . Для раздельного вычисления констант требуется независимое соотношение между ними, которое обычно получают из условия нестационарности. Так как измеряемый предлагаемым методом параметр $\partial R_\phi(t) / \partial t|_{\phi \rightarrow 0}$ при определенных условиях не зависит от скорости инициирования, изучение нестационарной кинетики полимеризации данным методом нам представляется перспективным.

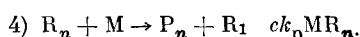
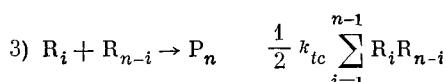
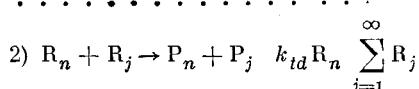
Рассмотрим кинетический механизм полимеризации, состоящий из актов зарождения (0), роста цепи (1), обрыва цепи диспропорционированием (2) и рекомбинацией (3) и передачей цепи через мономер (4):



• • • • • • • •



• • • • • • • •



* В общем случае зарождение кинетической цепи происходит на инициаторе, который при фотохимическом инициировании распадается. Поэтому акт зарождения в общем случае следует писать: $\Pi + h\nu \rightarrow 2\Pi^*$; $\Pi^* + M \rightarrow R_1$. При малых глубинах превращения, которые мы рассматриваем в данной работе, скорость первого акта можно считать постоянной ($\Pi = \text{const}$) и скорость образования R_1 есть w_0 . Сюда уже входит эффективность инициирования данным инициатором Π .

Здесь M , R_1 , R_2 и т. д.— концентрации соответствующих компонент, w_0 — скорость инициирования, k_p , k_{td} и т. д.— константы скорости элементарных актов.

Напишем схему дифференциальных кинетических уравнений, полагая $M = \text{const}$, $w_0 = \text{const}$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= w_0 - k_p MR_1 - ck_p MR_1 + ck_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j - (k_{td} + k_{tc}) R_1 \sum_{j=1}^{\infty} R_j \\ \frac{dR_2}{dt} &= k_p MR_1 - k_p MR_2 - ck_p MR_2 - (k_{td} + k_{tc}) R_2 \sum_{j=1}^{\infty} R_j \\ \dots &\dots \\ \frac{dR_n}{dt} &= k_p MR_{n-1} - k_p MR_n - ck_p MR_n - (k_{td} + k_{tc}) R_n \sum_{j=1}^{\infty} R_j \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = ck_p MR_n + k_{td} R_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{i=1}^{n-1} R_i R_{n-i}. \quad (2)$$

Из системы (1) следует

$$\sum_{n=1}^{\infty} R_n = R = \sqrt{\frac{w_0}{k_{td} + k_{tc}}} \operatorname{th}[t \sqrt{w_0(k_{td} + k_{tc})}]. \quad (3)$$

Введем следующие обозначения

$$\sqrt{\frac{w_0}{k_{td} + k_{tc}}} \equiv R_{ct}; \quad \sqrt{w_0(k_{td} + k_{tc})} \equiv \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

$$k_{td} + k_{tc} \equiv k_t; \quad k_{tc} = \gamma k_t, \quad (4)$$

γ —доля рекомбинации в механизме обрыва цепи связана с α -долей полимера, образовавшегося в результате рекомбинации соотношением:

$$\gamma = (ck_p M \tau + 1) \alpha. \quad (5)$$

Теперь уравнение (3) запишется следующим образом

$$R = w_0 \tau \operatorname{th}(t / \tau). \quad (3')$$

Подставляя (3'), (4) и (5) в (1) и (2), получим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= w_0 - k_p MR_1 - ck_p MR_1 + w_0 c k_p M \tau \operatorname{th} \frac{t}{\tau} - \frac{R_1}{\tau} \operatorname{th} \frac{t}{\tau} \\ \frac{dR_2}{dt} &= k_p MR_1 - k_p MR_2 - ck_p MR_2 - \frac{R_2}{\tau} \operatorname{th} \frac{t}{\tau} \\ \dots &\dots \\ \frac{dR_n}{dt} &= k_p MR_{n-1} - k_p MR_n - ck_p MR_n - \frac{R_n}{\tau} \operatorname{th} \frac{t}{\tau} \\ \frac{dP_n}{dt} &= ck_p MR_n + \frac{\gamma}{2w_0 \tau^2} \sum_{i=1}^{n-1} R_i R_{n-i} + \frac{R_n}{\tau} (1 - \gamma) \operatorname{th} \frac{t}{\tau}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Как следует из теории [1—3], абсолютная интенсивность рассеянного под малым углом света при малых глубинах превращения может быть представлена в виде

$$R_{\phi \rightarrow 0}(t) = B \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n(t), \quad (8)$$

где B —турбидиметрическая константа, а $N(t)$ —концентрация частиц, состоящих из n мономерных единиц.

Для вычисления рассеяния помножим каждое n -е уравнение систем (6), (7) на n^2 и сложим:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left(\frac{dR_n}{dt} + \frac{dP_n}{dt} \right) = \frac{dR_{\varphi \rightarrow 0}}{dt} \frac{1}{B} = w_0 + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) R_n + \\ + w_0 c k_p M \tau \operatorname{th} \frac{t}{\tau} - \frac{\gamma}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n \operatorname{th} \frac{t}{\tau} + \frac{\gamma}{2w_0 \tau^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{i=1}^{n-1} R_i R_{n-i}. \quad (9)$$

В правой части уравнения (9) раскроем скобки, приведем подобные члены, поменяем порядок суммирования в последнем члене и окончательно получим:

$$\frac{dR_{\varphi \rightarrow 0}}{dt} \cdot \frac{1}{B} = w_0 + w_0 k_p M \tau (1+c) \operatorname{th} \frac{t}{\tau} + 2k_p M \sum_{n=1}^{\infty} n R_n - \\ - \frac{\gamma}{\tau} \operatorname{th} \frac{t}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n + \frac{\gamma}{2w_0 \tau^2} \sum_{n=1}^{\infty} R_n \sum_{j=1}^{\infty} (n+j)^2 R_j, \quad (10)$$

где 3, 4 и 5-й члены правой части уравнения (10) находятся суммированием уравнений системы (6) с весом n , n^2 , $(n+j)^2$ соответственно. Подставляя полученные результаты в уравнение (10), получим:

$$\frac{dR_{\varphi \rightarrow 0}}{dt} \cdot \frac{1}{B} = w_0 \left\{ \left[1 - \frac{2k_p^2 M^2}{c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)} + \gamma \frac{k_p^2 M^2}{\tau^2 [c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \right] + \right. \\ + \frac{1}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{k_p M}{\tau^3} (3+2\gamma+c) - \frac{ck_p^3 M^3}{\tau} (2+2\gamma+(6+2\gamma)c + \right. \\ \left. + 2c^2) + \tau k_p^5 M^5 c^3 (2+3c+c^2) \right] \operatorname{th} \frac{t}{\tau} + \frac{\gamma}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{1}{\tau^4} - \right. \\ \left. - \frac{2k_p^2 M^2 c (1+c)}{\tau^2} + c^2 k_p^4 M^4 (1+c)^2 \right] \operatorname{th} \frac{t}{\tau} - \frac{2k_p^2 M^2}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{1+\gamma}{\tau^2} - \right. \\ \left. - c^2 k_p^2 M^2 \right] \frac{e^{-ck_p M t}}{\operatorname{ch} t/\tau} + \gamma \frac{k_p^2 M^2}{\tau^2 [c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \frac{e^{-2ck_p M t}}{\operatorname{ch}^2 t/\tau} + \\ \left. + \frac{2\gamma}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[- \frac{k_p M}{\tau^3} + \frac{k_p^3 M^3 c (1+c)}{\tau} \right] \frac{e^{-ck_p M t} \operatorname{sh} t/\tau}{\operatorname{ch}^2 t/\tau} \right\}. \quad (11)$$

Проинтегрируем (11) при условии $R_{\varphi \rightarrow 0}$ ($t = 0$) = 0, т. е. мы наблюдаем избыточную интенсивность рассеянного света:

$$\frac{R_{\varphi \rightarrow 0}(t)}{B} = w_0 \left\{ \left[1 - \frac{2k_p^2 M^2}{c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)} + \gamma \frac{k_p^2 M^2}{\tau^2 [c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \right] t + \right. \\ + \frac{1}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{k_p M}{\tau^3} (3+2\gamma+c) - \frac{ck_p^3 M^3}{\tau} (2+2\gamma+(6+2\gamma)c + \right. \\ \left. + 2c^2) + \tau c^3 k_p^5 M^5 (2+3c+c^2) \right] \tau \ln \operatorname{ch} t/\tau + \frac{\gamma}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{1}{\tau^4} - \right. \\ \left. - \frac{2k_p^2 M^2 c (1+c)}{\tau^2} + k_p^4 M^4 c^2 (1+c)^2 \right] \left(t - \tau \operatorname{th} \frac{t}{\tau} \right) - \\ - \frac{2k_p^2 M^2}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{1+\gamma}{\tau^2} - c^2 k_p^2 M^2 \right] \int_0^t \frac{e^{-ck_p M t}}{\operatorname{ch} t/\tau} dt + \\ + \gamma \frac{k_p^2 M^2}{\tau^2 [c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \int_0^t \frac{e^{-2ck_p M t}}{\operatorname{ch}^2 t/\tau} dt + \frac{2\gamma}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \times \\ \times \left[- \frac{k_p M}{\tau^3} + \frac{k_p^3 M^3 c (1+c)}{\tau} \right] \cdot \int_0^t \frac{e^{-ck_p M t} \operatorname{sh} t/\tau}{\operatorname{ch}^2 t/\tau} dt \right\}. \quad (12)$$

В начале реакции ($t \rightarrow 0$) уравнение рассеяния (12) принимает вид

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0}(t) = w_0 t + \frac{w_0}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \left[\frac{3k_p M}{\tau^4} - 6 \frac{c^2 k_p^3 M^3}{\tau^2} + \right. \\ \left. + 3c^4 k_p^5 M^5 \right] \frac{t^2}{2}. \quad (13)$$

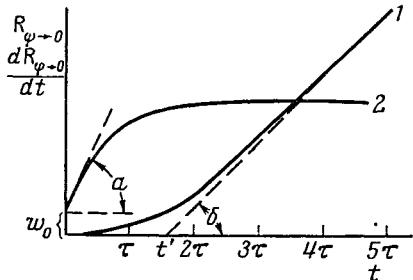
В стационарной части реакции ($t \rightarrow \infty$) уравнение рассеяния (12) принимает вид

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0}(t) = \frac{k_p^2 M^2 \left[2 + \gamma \right] \frac{1}{\tau} + 2 c k_p M}{(c k_p M + 1/\tau)^2} \sqrt{\frac{w_0}{k_t}} \cdot t - \\ - \frac{k_p M}{[c^2 k_p^2 M^2 - (1/\tau^2)]^2} \cdot \left\{ \frac{(3 + 2\gamma) \ln 2 + 2\gamma}{\tau^4} - \frac{\gamma k_p M}{\tau^3} - \right. \\ - \frac{c k_p^2 M^2 [(2 + 2\gamma) \ln 2 + 2\gamma]}{\tau^2} + \frac{\gamma c^2 k_p^3 M^3}{\tau} + 2 \ln 2 \cdot c^3 k_p^4 M^4 + \\ + \left[\frac{2k_p M}{\tau^3} (1 + \gamma) - \frac{2c^2 k_p^3 M^3}{\tau} (1 - \gamma) \right] I(c k_p M \tau) + \\ \left. + \frac{2\gamma c k_p^2 M^2}{\tau^2} I(2 c k_p M \tau + 1), \right. \quad (14)$$

где

$$I(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-xt}}{\operatorname{ch} t} dt.$$

Интеграл может быть табулирован. Приближения (13) и (14) получены в предположении $k_p M \gg k_t R_{\text{ст}}$, $c \ll 1$ *.



Временная зависимость интенсивности избыточного релеевского рассеяния $R_{\varphi \rightarrow 0}$ (1) и его производной по времени $dR_{\varphi \rightarrow 0} / dt$ (2) во время нестационарного периода радикальной полимеризации:

$$\operatorname{tg} \alpha = k_p M; \operatorname{tg} \beta = (k_p^2 / k_t) \cdot M^2$$

Видно, что выражение для наклона асимптоты в формуле (14) совпадает с времененной зависимостью интенсивности рассеянного света для стационарной радикальной полимеризации [1]. Рассмотрим частные случаи.

* Математически представляет интерес случай, когда $c k_p M = k_t R$. Уравнение (12) представляет собой неопределенность типа 0/0. Раскрывая ее по правилу Лопитала, получим:

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0}(t) = \frac{4 + \gamma}{4} \cdot \frac{k_p^2 M^2}{k_t} t - \frac{k_p^2 M^2}{k_t} \left[\frac{\gamma}{4} (1 - I') + \frac{\pi^2 (2 - \gamma)}{48} + \frac{\ln^2 (2 + \gamma)}{2} \right] \tau, \quad (14')$$

где

$$I' = \int_0^\infty x^2 \frac{e^{-2x}}{\operatorname{ch}^2 x} dx.$$

1) Гибель цепи диспропорционированием; передача цепи отсутствует:

$$(k_{td} \neq 0, k_{tc} = 0, c = 0)$$

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0} (t) = w_0 t + \frac{3}{2} w_0 k_p M t^2$$

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0} (t) = -\pi \frac{k_p^2 M^2}{k_t} \tau + \frac{2k_p^2 M^2}{k_t} t.$$

2) Гибель цепи рекомбинацией; передача цепи отсутствует: ($k_{tc} \neq 0, k_{td} = 0, c = 0$)

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0} (t) = w_0 t + \frac{3}{2} w_0 k_p M t^2$$

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0} (t) = \frac{-(2\pi - 1) k_p^2 M^2}{k_t} \tau + \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} t.$$

Видно, что отрезок t' , отсекаемый асимптотой на оси времени (рисунок), связан с временем жизни радикалов τ соотношением

$$t' = \frac{\pi + \gamma(\pi - 1)}{2 + \gamma} \tau,$$

т. е. для случая диспропорционирования $t' = 1,57 \tau$, а для случая рекомбинации $t' = 1,76 \tau$.

Таким образом, запись интенсивности рассеянного света в нестационарный период реакции позволяет в принципе определить отношение кинетических констант k_p^2 / k_t (наклон асимптоты при $t \rightarrow \infty$), скорость инициирования w_0 (наклон асимптоты при $t \rightarrow 0$) и время жизни свободных радикалов τ (отсекаемый отрезок t' на оси времени). Полученной информации достаточно для раздельного расчета констант роста и обрыва цепи.

При отсутствии передачи цепи наклон асимптоты при $t \rightarrow \infty$, как и в стационарном случае, не зависит от скорости инициирования. Поэтому точность в измерении τ растет с уменьшением скорости инициирования, что является спецификой данного метода. Однако практически бесконечно уменьшать скорость инициирования не представляется возможным из-за различных примесей, всегда присутствующих в реальных системах. В этом случае линейная гибель радикалов на примеси и стенке начинает конкурировать с квадратичным обрывом радикалов в объеме и изложенная теория теряет силу.

Выводы

1. Рассмотрена теория светорассеяния при нестационарной реакции радикальной полимеризации, включающей акты зарождения, роста, обрыва диспропорционированием и рекомбинацией и передачи цепи через мономер. Получено выражение для временной зависимости интенсивности рассеянного света.

2. Показана возможность измерения времени жизни свободных радикалов τ и раздельного определения констант роста и гибели кинетической цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Бельговский, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, Сб.: Карбонцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 92.
2. G. Oster, J. Colloid Sci., **2**, 291, 1947.
3. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **16**, 1093, 1099, 1948; P. J. Flory, A. M. Buche, J. Polymer Sci., **27**, 219, 1958.

KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION BY THE LIGHT SCATTERING METHOD

II. NON-STATIONARY REACTION

I. M. Belgovskii, M. A. Markevich, N. S. Enikolopyan

Summary

A scheme for radical polymerization has been considered, involving chain initiation, propagation and termination by disproportionation and recombination, as well as chain transfer through the monomer. A general expression has been obtained for the time dependence of the intensity of excess Raleigh scattering. For small reaction times ($t \rightarrow 0$) the excess scattering intensity increases linearly with the time, the slope being determined by the rate of initiation. In the steady state condition of the process the excess scattering intensity also increases linearly with time, the slope being determined by the ratio of the square of the rate constant of chain propagation to the effective constant of chain termination, and in the absence of chain transfer, being independent of the rate of initiation. The asymptote of excess scattering intensity stationary cuts off a segment on the time axis which is simply related to the lifetime of the kinetic chain τ . In the present work the excess Raleigh scattering is considered for the case of low concentrations and scattering angle close to zero, i. e. the effect of the second virial coefficient A_2 is not taken into account and $P_\phi = 1$ for all sizes of the macromolecules in the system.