

УДК 66.095.263+678.746

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В БЛОКЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ
И ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

Э. А. Рафиков, С. Г. Алексеева

В работах по исследованию влияния коллоидных металлов платины и золота на кинетику начальных стадий полимеризации стирола в блоке [1, 2] для суждения о скорости полимеризации был применен вискозиметрический метод Бемфорда — Дьюара [3]. Предполагая, что на начальных стадиях заторможенной полимеризации характеристическая вязкость $[\eta]$ продукта полимеризации сохраняется приблизительно постоянной, мы принимали за меру скорости величину $d\eta_{уд} / dt = [\eta]dc / dt$, так как в области малых концентраций с полимером справедливо уравнение

$$\eta_{уд} = [\eta]c. \quad (1)$$

Между тем непосредственные измерения скорости термической полимеризации стирола в массе дилатометрическим методом показывают, что на начальных стадиях полимеризации скорость остается постоянной и реакция полимеризации имеет кинетику нулевого порядка. Сопоставляя этот результат с уравнением Бемфорда — Дьюара, нетрудно прийти к заключению, что в условиях обычной полимеризации величины $d\eta_{уд} / dt$ и $[\eta]$ должны зависеть от времени и при этом таким образом, чтобы отношение их от времени не зависело. Этот вывод приводит к необходимости более тщательного исследования границ применимости вискозиметрического метода и, в частности, выяснения вопроса о том, может ли величина $d\eta_{уд} / dt$ служить мерой скорости (т. е. быть пропорциональной ей) в условиях незаторможенной полимеризации.

Экспериментальная часть

Стирол освобождали от гидрохинона раствором щелочи, затем промывали водой до нейтральной реакции, сушили безводным хлористым кальцием и перегоняли в токе азота при остаточном давлении 80 мм. Отбирали фракцию, кипящую при 75—76°, n_D^{20} 1,5462.

Полимеризацию проводили одновременно в вакуумных вискозиметрах и дилатометре при 80 и 95° ± 0,01—0,02°. Удаление растворенного в мономере воздуха путем многократно чередующейся операции «замораживание — откачка — оттаивание» и заполнение дилатометра и вискозиметров производили в цельнопаянной вакуумной аппаратуре, несколько отличающейся от описанной ранее в работе [4]. Стирол замораживали смесью сухого льда и ацетона, а откачку производили до остаточного давления порядка 10^{-4} — 10^{-5} мм. Перед оттайкой систему заполняли очищенным азотом до остаточного давления 500—600 мм во избежание возможного кипения мономера при рабочих температурах, а также парофазной полимеризации в вискозиметрах.

Полимеризацию в дилатометре производили до 5—6%-ного превращения, а в вискозиметрах — до 1,5—2%-ного. Во время дилатометрических измерений вискозиметры хранили при —77°, хотя специальными опытами было проверено, что

заметного изменения вязкости чистого стирола при комнатной температуре не наблюдается в течение нескольких часов. Во всех случаях вязкость чистого мономера и продукта полимеризации измеряли при $20 \pm 0,02^\circ$.

Для выяснения зависимости характеристической вязкости полимера от глубины полимеризации в пределах до 2–3%-ного превращения проводили полимеризацию при 80° в 14 ампулах, в которые было залито по 10 мл стирола. Освобождение мономера от растворенных газов и заполнение ампул азотом производили способом, описанным выше. После отпайки от системы ампулы одновременно помещали в термостат и через определенные промежутки времени их последовательно вынимали и хранили при температуре смеси сухого льда и ацетона. Затем от каждой ампулы брали пробу для извлечения из нее полимера отгонкой мономера в вакууме при постоянно меняющейся температуре от -35 до $+50^\circ$. Характеристическую вязкость определяли в растворе в бензоле при 20° . Полагая, что K и a мало изменяются с температурой [5], средний коэффициент полимеризации вычисляли по формуле [6] $[\eta]_{25^\circ} = 2,99 \cdot 10^{-4} P^{0,74}$, где $[\eta]$ выражено в литрах на грамм.

Сравнивая выходы полимера, полученного путем высаждивания с последующим фильтрованием через фильтры из пористого стекла № 2 и 3, с выходами полимера, полученного отгонкой мономера в вакууме, мы обнаружили несколько заниженные значения в первом случае. Специальными опытами было показано, что это связано с потерей низкомолекулярных фракций при фильтровании.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость глубины превращения при термической полимеризации стирола в блоке от времени при 80 и 95° , а абсолютные значения скоростей соответственно равны $1,46 \cdot 10^{-5}$ и

$4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л · сек. Эффективная энергия активации, полученная по уравнению Аррениуса из температурной зависимости скорости, соответствует величине порядка 20,7 ккал/моль, что хорошо согласуется со средним значением этой величины, вычисленной из работ других авторов [7].

Значения $\eta_{уд}$ и $d\eta_{уд}/dt$ для температур полимеризации 80 и 95° и их зависимость от времени полимеризации представлены соответственно на рис. 2, а, б и 3, а, б. Заметим, что зависимость $d\eta_{уд}/dt$ от t вначале может быть аппроксимирована линейным участком, но для больших времен она принимает более сложный характер, включающий в себя элементы периодичности (рис. 4).

Рис. 1. Зависимость глубины превращения от времени полимеризации:

1 — 80° ; 2 — 95°

Структурная вязкость в среднем возрастает с глубиной полимеризации примерно в 2 раза, периодически то уменьшаясь, то увеличиваясь на отдельных стадиях процесса (рис. 5), как это было обнаружено ранее Далецким и Корчагиной [8].

Из изложенного выше следует, что в наших опытах по термической полимеризации стирола в блоке в области изученных глубин и температур не обнаружено постоянства $d\eta_{уд}/dt$ и $[\eta]$ во времени, в то время как абсолютная скорость полимеризации в этих условиях оставалась постоянной.

Попытка ввести поправку на опытные значения $\eta_{уд}$ посредством уравнения [9] $\eta_{уд}' = \eta_{уд} / (1 + 0,28 \eta_{уд})$, где $\eta_{уд}'$ — исправленная величина, соответствующая малой концентрации полимера, к положительным результатам не привела: зависимость $\eta_{уд}$ от времени становится линейной только лишь на последних участках, оставаясь в самом начале по-прежнему параболической. Просто даже из качественных соображений, опираясь на уравнение (1), которое безусловно, справедливо для самых начальных

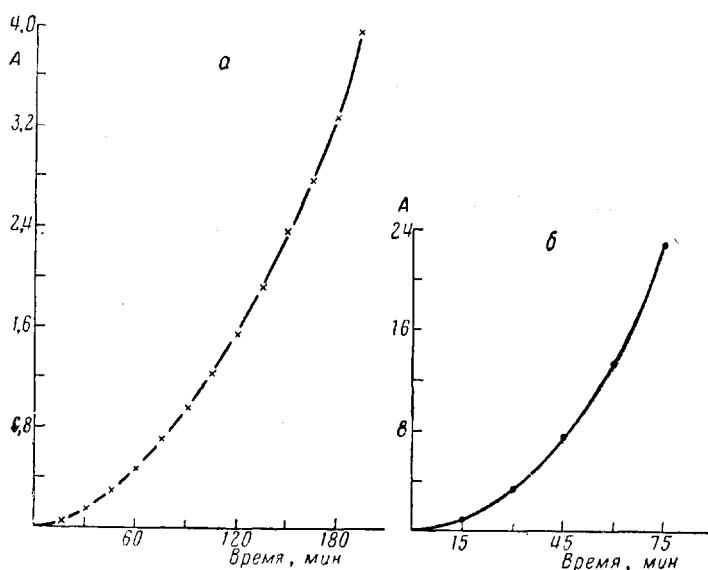


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости продукта полимеризации от времени полимеризации:
а — 80°; б — 95°. А — удельная вязкость продукта полимеризации

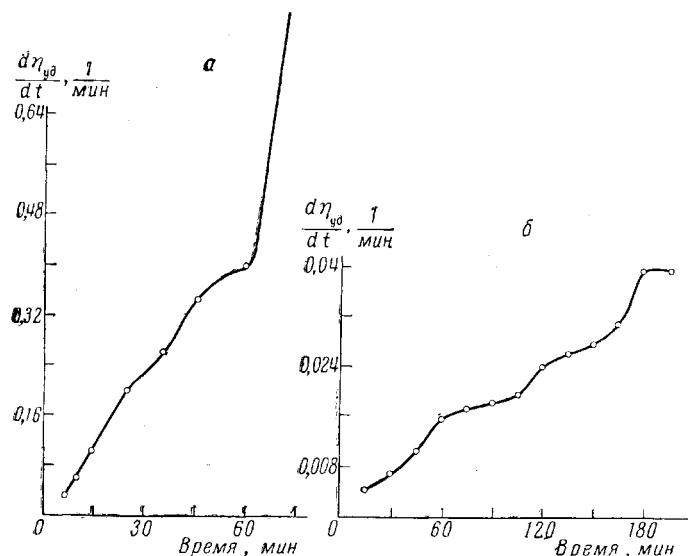


Рис. 3. Зависимость скорости изменения удельной вязкости от времени полимеризации:
а — 95°; б — 80°

стадий, можно сказать, что параболический характер зависимости η_{sp} от времени обусловлен, скорее всего, возрастанием $[\eta]$ со временем.

Более того, опираясь на дилатометрические и вискозиметрические измерения, попытаемся оценить поведение $[\eta]$ накапливающегося полимера в процессе полимеризации. Для этого будем исходить из уравнения Хаггинаса

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k'[\eta]^2c^2. \quad (2)$$

В этом приближении оно справедливо для всех растворов полимеров (за исключением растворов полиэлектролитов) в области концентраций

от 0 до 20 г/л, причем этот интервал в сильной степени лимитируется молекулярным весом полимера. Заметим также, что в наших опытах концентрация полимера в продукте полимеризации при 80° к концу 180-минутной полимеризации была порядка 15—16 г/л.

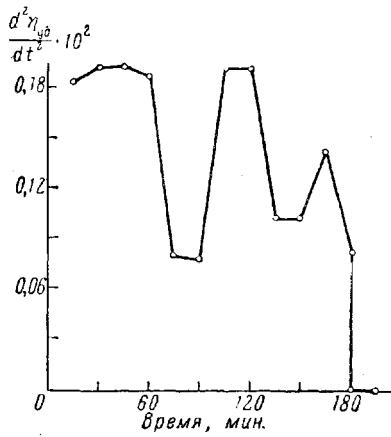


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $d^2\eta_{ud}/dt^2$ от времени полимеризации при 80°

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости от времени полимеризации при 80°

× — сомнительные точки

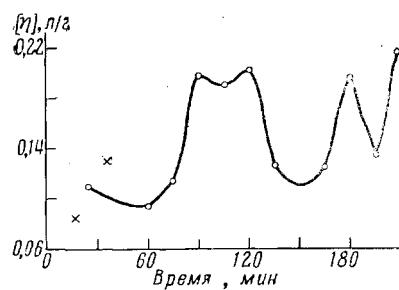


Рис. 5

В уравнении (2) $[\eta]$ является параметром, меняющимся от одного полимера к другому или от одной фракции полимера к другой. Это уравнение будет также справедливо для растворов химически чистых (однородных) полимеров, но полученных при различных временах (глубинах) полимеризации. По-видимому, в этом случае, даже при условии постоянства температуры термической полимеризации

$$\left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{ud}}{c} \right)_{t_1} \neq \dots \neq \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{ud}}{c} \right)_{t_n},$$

где t_n — время (глубина) полимеризации.

Исходя из этих качественных соображений, применим уравнение Хаггинса для описания процесса блочной полимеризации, где полимер растворен в своем мономере и где с течением полимеризации в общем случае меняется концентрация полимера и его молекулярный вес. Иными словами, уравнение (2), справедливое для статических процессов, мы будем считать справедливым и для динамических. Тогда

$$\eta_{ud}(t) = [\eta](t)c(t) + k'[\eta]^2(t)c^2(t).$$

Рассмотрим два случая.

I. Глубина полимеризации очень мала (0—1 г/л). Тогда в первом приближении справедливо уравнение (1) и

$$\frac{d\eta_{ud}}{dt} = c \frac{d[\eta]}{dt} + [\eta] \frac{dc}{dt}.$$

После некоторых преобразований имеем

$$[\eta]' + P[\eta] = Q, \quad (3)$$

где

$$P = \frac{1}{c} \frac{dc}{dt}, \quad Q = \frac{1}{c} \frac{d\eta_{ud}}{dt}.$$

Решением (3) будет

$$[\eta] = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + \text{const} \right].$$

Из начальных условий $\text{const} = 0$. Если

$$\frac{d\eta_{\text{уд}}}{dt} = k_1 t \text{ и } c = \frac{dc}{dt}, \text{ то } [\eta] = \frac{1}{2} \frac{k_1}{W} t, \quad (4)$$

где $W = dc/dt$ в $\text{г/л}\cdot\text{мин}$ — скорость накопления полимера.

II. Глубина полимеризации такова, что нельзя ограничиться первым членом в уравнении Хаггинса. Тогда

$$\frac{d\eta_{\text{уд}}}{dt} = c \frac{d[\eta]}{dt} + [\eta] \frac{dc}{dt} + 2k'c^2[\eta] \frac{d[\eta]}{dt} + 2k'[\eta]^2 c \frac{dc}{dt}. \quad (5)$$

Подставляя $c = Wt$ и проделав соответствующие преобразования, уравнение (5) превращаем в уравнение вида:

$$(1 + at[\eta]) \frac{d[\eta]}{dt} = -\frac{1}{t}[\eta] - a[\eta]^2 + Q,$$

где $a = 2k'W$.

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$[\eta] = \frac{1}{t} \left[\sqrt{2 \int \frac{1}{a} Q dt} + \text{const} - \frac{1}{a} \right]. \quad (6)$$

Из начальных условий $\text{const} = 1/a^2$.

В частном случае, если $d\eta_{\text{уд}}/dt = k_1 t$, имеем

$$[\eta] = \frac{1}{2k'Wt} \left[\sqrt{2k_1 k' t^2 + 1} - 1 \right]. \quad (7)$$

Формулу (6) можно представить в другом виде, если подставить $Q = (1/c)(d\eta_{\text{уд}}/dt)$

$$[\eta] = \frac{1}{2k'Wt} \left[\sqrt{4k' \eta_{\text{уд}} + 1} - 1 \right]. \quad (8)$$

Это же самое выражение получается непосредственно из уравнения Хаггинса решением его как квадратного относительно $[\eta]$ и заменой $c = Wt$. Это лишний раз подтверждает правильность выбранных начальных условий при нахождении константы интегрирования. На рис. 6 изображены зависимости от времени вычисленных характеристических вязкостей по формулам (7) и (8) для 80° при $k' = 0,3$, которое было вычислено из уравнения Хаггинса для раствора полистирола в бензоле.

При вычислении $[\eta]$ по уравнению (7) зависимость $d\eta_{\text{уд}}/dt$ от t (рис. 3, а) была аппроксимирована прямой с конечным наклоном $k_1 = 0,00019$. Она может быть аппроксимирована также отрезками прямых с переменным наклоном $k_1(t)$ в местах видимой периодичности. Характер функции $k_1(t)$ может быть оценен характером зависимости $d^2\eta_{\text{уд}}/dt^2$ от t (рис. 4).

При учете последнего обстоятельства мы получим волнобразно возрастающую зависимость $[\eta]$ от t , а кривая 1 (рис. 6) является аппроксимирующей эту зависимость.

Кривая 2 (рис. 6) была вычислена по формуле (8). Она, так же как и 1, возрастает, стремясь к пределу, но это возрастание сопровождается заметными колебаниями, превышающими ошибки опыта при определении $\eta_{уд}$. Сдвиг кривых 1 и 2 вызван пренебрежением свободным членом в приближении $d\eta_{уд} / dt = k_1 t$.

Как видно из рис. 5 и 6, вычисленные значения $[\eta]$ лежат в пределах значений, полученных из опыта, хотя они несколько и занижены. Это обусловлено несколько завышенными градиентами скоростей истечения в вакуумных вискозиметрах. Поэтому для такого рода исследований необходимо использовать строго откалиброванные вакуумные вискозиметры.

Характеристическая вязкость, вычисленная по кинетическим данным из уравнения Багдасарьяна [10] для случая, когда $\lambda = 1$, получилась равной 0,2 л/г, что соответствует найденному нами значению для глубин полимеризации при 180—200 мин.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. Д. Степуховичу за предложенную тему, исключительный интерес к данной работе и ценные указания.

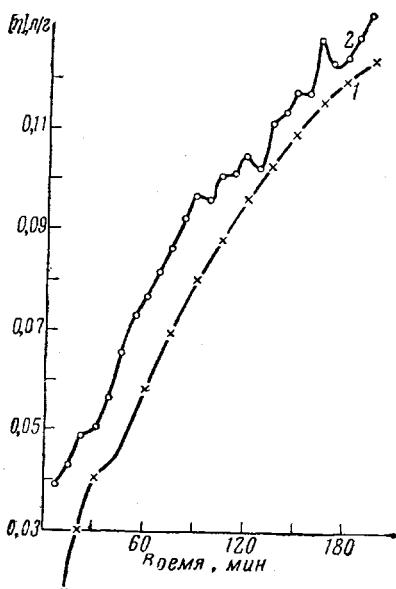


Рис. 6. Зависимость вычисленной характеристической вязкости от времени полимеризации:

1 — по формуле (7); 2 — по формуле (8)

решением предложенного на основе уравнения Хаггинса дифференциального уравнения, учитывающего изменение $[\eta]$ со временем.

3. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с опытными данными.

4. Показано, что в условиях возрастания молекулярного веса с глубиной полимеризации вискозиметрический метод определения скорости не является абсолютным, а величина $d\eta_{уд} / dt$ включает, кроме кинетических, и другие эффекты.

Саратовский государственный
университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
9 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

- А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 85, 182, 1962.
- А. Д. Степухович, А. Л. Бортничук, Э. А. Рафиков, Высокомолек. соед., 4, 516, 523, 1962.
- C. Bamford, M. Dewar, Proc. Roy Soc., A192, 306, 329, 1948.
- З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 4319, 1958.
- U. Bianchi, Y. Magnasco, J. Polymer Sci., 31, 177, 1959.
- H. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2063, 1946.
- К. Бэмфорд, У. Барб, А. Джексон, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации, Изд. ин. лит., 1961.

8. Г. Ф. Далецкий, Е. П. Корчагина, Уч. записки СГУ, вып. химич., 30, 85, 1952.
9. G. Schulz, G. Sing, J. pract. Chem., 161, 160, 1943.
10. X. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 21, 25, 1941.
-

COMPARATIVE STUDY OF THE THERMAL BLOCK
POLYMERIZATION KINETICS OF STYRENE BY THE VISCOMETRIC
AND DILATOMETRIC METHODS

E. A. Rajikov, S. G. Alekseeva

Summary

A comparative study of the thermal block polymerization of styrene by viscometric and dilatometric methods has been carried out. A quantitative treatment has been made of the change in intrinsic viscosity $[\eta]$ in the course of the polymerization by solving a differential equation derived on the basis of Haggins's equation, with account of the change in $[\eta]$ with time. The calculation is in satisfactory agreement with experimental data. It has been shown that the viscometric method cannot be considered to be an absolute method under conditions of increase in molecular weight with increase in the extent of polymerization, and the quantity $d\eta_{sp}/dt$ involves other effects besides kinetic.