

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 11

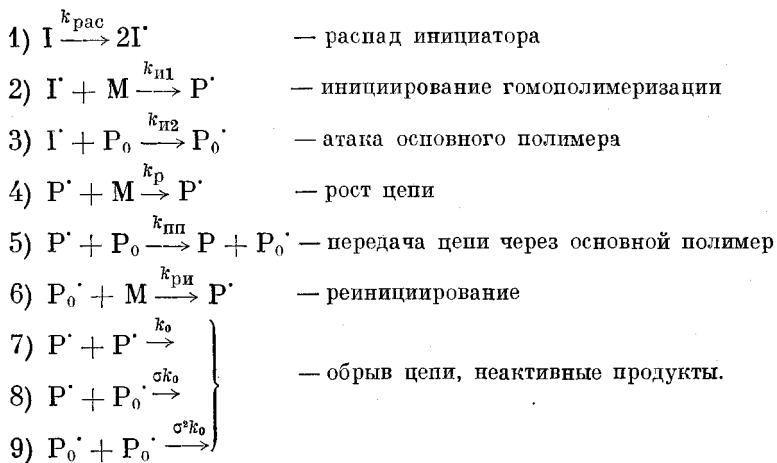
УДК 66.095.26 + 678 = 13

КИНЕТИКА ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ГОМОГЕННОЙ
И ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДАХ *

B. A. Даниелян

При использовании почти любого механизма вещественно или энергетически инициированной прививки (кроме случая, когда основной полимер сам является макроинициатором), независимо от физического состояния среды, образование гомополимера прививаемого мономера является в той или иной мере неизбежным. Определение эффективности прививки δ , а также условий, влияющих на эту величину, в конечном счете является основной задачей.

Как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях для процесса вещественно инициированной прививки можно привести следующую кинетическую схему элементарных актов:



В трех последних уравнениях $k_0 = k_{0\text{р}} + k_{0\text{д}}$ ($k_{0\text{р}}$ и $k_{0\text{д}}$ — соответственно константы скоростей реакций обрыва рекомбинацией и диспропорционированием).

В реакциях (4) — (8) P^{\cdot} может быть также P_0P^{\cdot} (привитый макрорадикал), что с кинетической точки зрения равнозначно, хотя получаемые продукты различны. Кроме того, последние три реакции обрыва в зависимости от участия в них P^{\cdot} , P_0^{\cdot} или P_0P^{\cdot} и способа обрыва (рекомбинация или диспропорционирование) могут привести к образованию гомополимера, привитого сополимера или спицых продуктов. В приведенной схеме не учтена возможная передача цепи через другие вещества (растворитель, мономер, инициатор и др.). Возможный учет этих величин еще больше осложняет и без того сложную кинетику реакции прививки.

* 3-е сообщение из серии «Синтез и исследование привитых эластомеров».

В этой области опубликованных кинетических обобщений сравнительно немного и большинство носит частный характер, например, [1, 2, 6].

Вексом [3] было выведено уравнение зависимости эффективности прививки δ (в обозначении автора F_g) от $[M]$, $[P_0]$ и $[I]$, которое после небольших изменений Мори и сотр. [6], принимает вид:

$$\delta = \frac{k_{\text{pri}}[M]}{k_{\text{pri}}[M] + \sigma(2fk_{\text{pack}}k_0[I]^{\frac{1}{2}})} \left\{ \frac{[P_0]}{[M]} \left(\frac{k_{i2}}{k_{i1}} + \frac{k_{\text{пп}}}{k_p} \right) - \frac{[P_0]^2}{[M]^2} \frac{k_{i2}}{k_{i1}} \frac{k_{\text{пп}}}{k_p} \right\} + f_t,$$

где f — эффективность инициатора, f_t — доля реакции обрыва рекомбинацией P_0^{\cdot} и P_0P^{\cdot} с P^{\cdot} ,

$$f_t = \frac{\lambda(\sigma[P^{\cdot}][P_0] + [P_0P^{\cdot}][P^{\cdot}])}{\sigma^2[P_0]^2 + \sigma[P^{\cdot}][P_0] + [P^{\cdot}]^2 + [P_0P^{\cdot}][P^{\cdot}]}$$

где λ — доля рекомбинации в общей реакции обрыва.

Последние члены в приведенном соотношении введены потому, что они также приводят к образованию привитого сополимера.

При допущении $f_t = \text{const}$ видно, что эффективность прививки увеличивается с уменьшением $[I]$ и $[M]$ и увеличением $[P_0]$. Приведенная зависимость качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными всех авторов, проверявших ее. Естественно, что вычисления по этому уравнению почти невозможны, поскольку в него входит ряд трудно измеримых констант и δ находится экспериментально как отношение веса мономера, вошедшего в состав привитого сополимера, к общему количеству заполимеризовавшегося мономера.

В решающей степени определяющей для δ является величина

$$f_i = \frac{k_{i2}[P_0]}{k_{i1}[M] + k_{i2}[P_0]},$$

т. е. доля взаимодействия инициатора с основным полимером в суммарном процессе создания инициатором активных центров вдоль основного полимера и инициирования гомополимеризации [3]. Хотя и не все акты активации основного полимера приводят к прививке (процесс может сопровождаться деструкцией), большое значение f_i желательно, так как при этом доля гомополимеризации уменьшается.

Нами выведено уравнение, позволяющее определить f_i для каждой конкретной системы P_0 , I и M .

Из условия стационарности

$$\begin{aligned} \frac{d[P^{\cdot}]}{dt} &= k_{i1}[I][M] + k_{\text{pri}}[P_0][M] - k_0[P^{\cdot}]^2 - \sigma k_0[P^{\cdot}][P_0] - \\ &- k_{\text{пп}}[P^{\cdot}][P_0] = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_0]}{dt} &= k_{i2}[I][P_0] + k_{\text{пп}}[P^{\cdot}][P_0] - k_{\text{pri}}[P_0][M] - \sigma k_0[P^{\cdot}][P_0] - \\ &- \sigma^2 k_0[P_0]^2 = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Суммированием (1) и (2) получаем

$$k_{i1}[I][M] + k_{i2}[I][P_0] - k_0[P^{\cdot}]^2 - 2\sigma k_0[P^{\cdot}][P_0] - \sigma^2 k_0[P_0]^2 = 0$$

или

$$[I](k_{i1}[M] + k_{i2}[P_0]) = k_0([P^{\cdot}] + \sigma[P_0])^2,$$

откуда

$$[P^{\cdot}] + \sigma[P_0] = \sqrt{\frac{[I](k_{i1}[M] + k_{i2}[P_0])}{k_0}},$$

$$[\text{P}] = \sqrt{\frac{[\text{I}]}{k_0}} \sqrt{\frac{k_{\text{и2}}[\text{P}_0](k_{\text{и1}}[\text{M}] + k_{\text{и2}}[\text{P}_0])}{k_{\text{и2}}[\text{P}_0]}} - \sigma[\text{P}_0] = \\ = \sqrt{\frac{[\text{I}]}{k_0}} \sqrt{\frac{k_{\text{и2}}[\text{P}_0]}{f_i}} - \sigma[\text{P}_0]. \quad (3)$$

Общая скорость полимеризации в присутствии основного полимера P_0

$$v = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{P}][\text{M}] = \sqrt{\frac{[\text{I}][\text{M}]^2}{k_0}} \sqrt{\frac{k_{\text{и2}}[\text{P}_0]}{f_i}} k_p - \sigma k_p[\text{P}_0][\text{M}].$$

Умножение и деление первого члена правой части уравнения на $k_{\text{и1}}^{1/2}$ и второго члена на $k_{\text{ри}}$ дает:

$$v = \sqrt{\frac{v_{\text{и1}}[\text{M}]}{k_0 k_{\text{и1}}}} \sqrt{\frac{k_{\text{и2}}[\text{P}_0]}{f_i}} k_p - \frac{\sigma v_{\text{ри}} k_p}{k_{\text{ри}}}.$$

Подставляя значение f_i , получаем:

$$v = \left(\frac{v_{\text{и1}}[\text{M}]}{k_0 k_{\text{и1}}} \right)^{1/2} \sqrt{k_{\text{и1}}[\text{M}] + k_{\text{и2}}[\text{P}_0]} k_p - \frac{\sigma v_{\text{ри}} k_p}{k_{\text{ри}}}. \quad (4)$$

При $[\text{P}_0] = 0$ (также $v_{\text{ри}} = 0$) получаем обычное выражение для скорости гомополимеризации v_0 :

$$v_0 = \frac{k_p v_{\text{и1}}^{1/2} [\text{M}]}{k_0^{1/2}}. \quad (5)$$

Разделив (4) на (5), получаем:

$$\frac{v}{v_0} = \sqrt{\frac{k_{\text{и1}}[\text{M}] + k_{\text{и2}}[\text{P}_0]}{k_{\text{и1}}[\text{M}]}} - \frac{\sigma v_{\text{ри}} k_p k_0^{1/2}}{k_p k_{\text{ри}} v_{\text{и1}}^{1/2} [\text{M}]} . \quad (6)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{k_{\text{и1}}[\text{M}] + k_{\text{и2}}[\text{P}_0]}{k_{\text{и1}}[\text{M}]} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{1 - f_i}}$$

а также

$$v_{\text{ри}} = k_{\text{ри}}[\text{P}_0][\text{M}] \quad \text{и} \quad v_{\text{и1}}^{1/2} = (k_{\text{и1}}[\text{I}][\text{M}])^{1/2},$$

получаем

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - f_i}} - \frac{\sigma \sqrt{k_0} [\text{P}_0]}{\sqrt{k_{\text{и1}}[\text{I}][\text{M}]}}$$

Обозначив

$$[\text{P}_0] = \alpha[\text{P}_0], \quad [\text{I}] = \beta[\text{I}] \quad \text{и} \quad \frac{\alpha \sigma k_0^{1/2}}{k_{\text{и1}}^{1/2} \beta^{1/2}} = \text{const},$$

окончательно получаем

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - f_i}} - \text{const} \frac{[\text{P}_0]}{\sqrt{[\text{I}][\text{M}]}} \quad (7)$$

Обсуждение

Из уравнения (7) видно, что в присутствии основного полимера, скорость полимеризации прививаемого мономера уменьшается. При $[\text{P}_0] = 0$ $v = v_0$ и $f_i = 0$.

Если $[\text{P}_0] > 0$, $v/v_0 < 1$ и $f_i > 0$, f_i увеличивается с увеличением $[\text{P}_0]$ и уменьшением $[\text{I}]$ и $[\text{M}]$, а скорость полимеризации, наоборот, увеличивается с увеличением $[\text{I}]$ и $[\text{M}]$ и с уменьшением $[\text{P}_0]$. Таким образом, f_i зависит от названных параметров подобно эффективности привив-

ки, а скорость полимеризации в присутствии основного полимера меньше скорости гомополимеризации по крайней мере до наступления сильно выраженного гель-эффекта. Кривая $v/v_0 = f([P_0])$ уравнения (7) при $[I] = \text{const}$ и $[M] = \text{const}$ представлена на рисунке. Она вогнута книзу, так как для этой функции вторая производная по $[P_0]$, $f'' < 0$.

Для разных значений $[I]$ и $[M]$ получается семейство кривых, причем, если $[I_1] > [I_2] > [I_3]$ и $[M_1] > [M_2] > [M_3]$, то $f_{i1} < f_{i2} < f_{i3}$. Учитывая, что для небольших значений $[P_0]$ зависимость $v/v_0 = f([P_0])$ близка к прямолинейной, на этом участке кривой (в первом приближении) f_i при данной концентрации $[P_0]$, например при $[P_0]_a$ ($[M] = \text{const}$ и $[I] = \text{const}$), можно вычислить из уравнения $a = 1/\sqrt{1 - f_i}$, где a — отрезок OA , образованный пересечением оси v/v_0 касательной в точке a (см. рисунок). Из значения f_i можно вычислить также соотношение k_{i2}/k_{i1} , входящее в уравнение эффективности прививки Векса — Мори.

Экспериментально нахождение f_i сводится к измерению (точнее всего дилатометрически) соотношения v/v_0 при постоянных $[M]$ и $[I]$ и разных $[P_0]$, построению зависимости $v/v_0 = f([P_0])$ и математической обработке кривой.

Интересно отметить, что Мори в уже упомянутой работе [4] получено уравнение

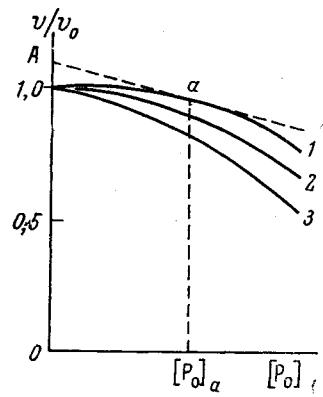
$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + \frac{B[P_0]}{C[M]}}$$

где B и C — эмпирические постоянные для изученной системы полимер — мономер.

Это уравнение выведено из графика, подобного указанному выше, в координатах $v/v_0 — [P_0]$ при $[M] = \text{const}$ и сопоставлено с теоретически выведенным уравнением. Поскольку в приведенное выражение не входит концентрация инициатора, кривая была построена на основании результатов, полученных для трех разных инициаторов, причем эта кривая вогнута книзу. Это не может считаться правильным по следующим причинам: а) рассчитанная нами по уравнению (7) величина f_i получается отрицательной, что лишено физического смысла, б) если график, приведенный в работе [4], провести более тщательно и по отдельным инициаторам, получаются кривые с отрицательной вогнутостью.

Гетерогенная прививка. При несовместимости гомополимеров происходит расслоение реакционной среды. Прививка идет в той фазе, в которой находится основной полимер [5]. Поскольку привитые макромолекулы представляют довольно широкую полидисперсность по химическому составу, часть привитого сополимера, более богатого основным полимером, остается в слое последнего, другая часть, более богатая привитыми цепями, переходит в слой гомополимера. Кроме того, поскольку слой основного полимера вязче, часть образовавшегося в нем гомополимера «застревает» там же.

Хотя приведенная в начале этой работы качественная зависимость между δ и концентрациями реагирующих веществ также вполне применима к гетерогенным системам, процесс осложняется вследствие фактического изменения концентрации в ходе реакции, причиной чего является расслоение и массообмен между слоями.



Зависимости отношения скоростей полимеризации прививаемого мономера в присутствии и в отсутствие основного полимера v/v_0 от концентрации последнего $[P_0]$ при постоянных концентрациях мономера $[M]$ и инициатора $[I]$:

1 — $[M_1]$, $[I_1]$, 2 — $[M_2]$, $[I_2]$, 3 — $[M_3]$, $[I_3]$

Если в первом приближении пренебречь массообменом между слоями, фактическая концентрация основного полимера в слое прививки $[P_0]_\Phi$ будет $[P_0]_\Phi = [P_0] / \alpha$, где $\alpha = v_1 / (v_1 + v_2)$ (α — доля объема слоя прививки от общего объема реакционной среды v_0 , а v_1 и v_2 — соответственно объемы слоев прививки и гомополимеризации $0 \leq \alpha \leq 1$ и $v_1 < v_0$ от $[P_0] = 0$ до полного занятия объема слоем прививки). Этого можно достичь при увеличении $[P_0]$ до определенного значения [5], но до этого $[P_0]_\Phi > [P_0]$. Если принять, что инициатор распределяется равномерно между слоями, его концентрация относительно $[P_0]_\Phi$ будет меньше начальной.

Таким образом, в слое прививки создаются благоприятные условия для увеличения δ . Однако гомополимеризация во втором слое приводит к уменьшению эффективности прививки.

Можно добавить, что в слое прививки число актов передачи цепи через основной полимер макрорадикалами гомополимера увеличивается, так как $[P_0]_\Phi > [P_0]$. Это также приводит к дополнительному увеличению δ , особенно если, помимо прямой атаки основного полимера инициатором, передача цепи по этому механизму играет ощутимую роль. При этом коэффициент полимеризации гомополимера КП в слое прививки уменьшается. Это непосредственно видно из уравнения

$$\frac{1}{\text{КП}} = \frac{1}{\text{КП}_0} + \frac{k_{\text{шп}}}{k_p} \frac{[P_0]_\Phi}{[\text{M}]}$$

Таким образом, при проведении прививки в условиях гетерогенности и несовместимости нахождение оптимальных условий становится важной задачей и нуждается в подробном исследовании.

Выводы

1. Выведено уравнение для экспериментального определения доли взаимодействия инициатора с основным полимером f_i в суммарном процессе создания инициатором активных центров на основном полимере и инициирования гомополимеризации при привитой сополимеризации.

2. Определены условия, влияющие на величину исследованного параметра f_i , а также связь между f_i и эффективностью прививки.

3. Обсуждены некоторые закономерности прививки в гетерогенных условиях при несовместимости составных гомополимеров.

Институт органической химии
АН Арм. ССР

Поступила в редакцию
31 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, E. F. T. White, J. Polymer Sci., **34**, 271, 1959.
2. T. G. Fox, M. S. Gluckmann, F. Gornick, R. K. Graham, S. Gratch, J. Polymer Sci., **37**, 397, 1959.
3. J. F. Voeks, J. Polymer Sci., **18**, 123, 1955.
4. J. Mori, J. Minoura, M. Imoto, Makromolek. Chem., **24**, 205, 1957.
5. J. Sebban-Danon, J. chim. phys., **58**, 246, 1961.
6. M. Lazar, J. Pavlinec, J. Polymer Sci., **A2**, 3197, 1964.

KINETICS OF GRAFT COPOLYMERIZATION IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS MEDIA

V. A. Danielyan

Summary

In free radical initiated graft copolymerization the initiator interacts a) with the polymer to be grafted and b) with the monomer. We have derived a general equation allowing the experimental estimation of the fraction of reaction a) in the total process. The effect of concentration of the components used on this value and the influence of the latter on grafting efficiency have been discussed. Several relationships of graft copolymerization kinetics have also been discussed for incompatible constituent polymers in heterogeneous media.