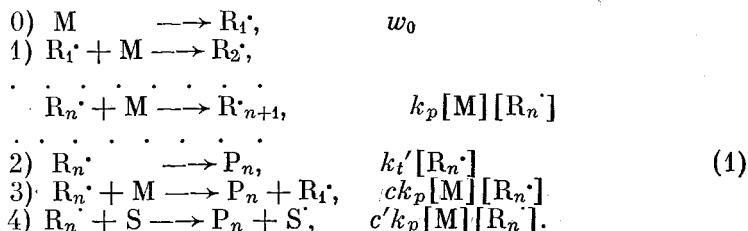


УДК 66.095.26

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ*И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, Н. С. Ениколопян*

Линейный обрыв цепи. Настоящее исследование является развитием предыдущих работ [1, 2] по изучению светорассеяния системы мономер — полимер при радикальной полимеризации в растворе. Результаты этой работы являются прямым следствием формального кинетического механизма процесса, истинная природа активного центра здесь не существенна. Поэтому полученные зависимости справедливы как для радикальных процессов при низких скоростях инициирования [3], так и для широкого круга ионных процессов полимеризации.

1. Стационарная реакция и пре-эффект. Рассмотрена схема процесса:



Здесь $[M]$, $[R_1^\cdot]$, $[R_2^\cdot]$, $[P_n]$ и т. д. — концентрации соответствующих компонент, w_0 — скорость инициирования, k_p , k_t' и т. д. — константы скоростей элементарных актов.

Избыточное светорассеяние $R_{\Phi \rightarrow 0}^u(t)$ определяется функцией $\sum_{n=1}^{\infty} n^2 ([R_n^\cdot] + [P_n])$, которую можно получить из системы дифференциальных кинетических уравнений для механизма (1) методом, описанным ранее [2]. Имеем

$$\frac{1}{B} \frac{dR_{\Phi \rightarrow 0}^u}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left(\frac{d[R_n^\cdot]}{dt} + \frac{d[P_n]}{dt} \right). \tag{2}$$

Здесь B — турбидиметрическая константа.

Суммирование дифференциальных кинетических уравнений с весом n^2 дает следующее выражение:

$$\frac{1}{B} \frac{dR_{\Phi \rightarrow 0}^u}{dt} = w_0 + \left(1 + c + c' \frac{S}{[M]} \right) k_p[M] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^\cdot](t) + 2k_p[M] \sum_{n=1}^{\infty} n [R_n^\cdot](t). \tag{3}$$

Суммы, стоящие в правой части уравнения (3), определяются механизмом (1) и в нашем случае равны:

$$\sum_{n=1}^{\infty} [R_n](t) = [R_{ct}](1 - e^{-t/\tau}),$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n[R_n](t) = \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) \left\{ \bar{P}_n - \frac{e^{-t/\tau}}{c + c' \frac{[S]}{[M]}} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{1 - e^{-(ck_p[M] + c'k_p[S])t}}{1 - e^{-(k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S])t}} \right\} R_{ct} [1 - e^{-(k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S])t}].$$

Здесь использованы обычные обозначения:

$$[R_{ct}] = \frac{w_0}{k_t'} — \text{стационарная концентрация активных центров},$$

$$\bar{P}_n = \frac{w_{ct}}{k_t'[R_{ct}] + ck_p[M][R_{ct}] + c'k_p[S][R_{ct}]} — \text{средний коэффициент полимеризации},$$

$$\tau = \frac{[R_{ct}]}{w_0} = \frac{1}{k_t'} — \text{среднее время жизни активных центров}.$$

Интегрирование уравнения (3) при условии $R_{\phi \rightarrow 0}^u(0) = 0$ приводит к искомой зависимости $R_{\phi \rightarrow 0}^u(t)$, асимптота которой при $t \rightarrow \infty$ соответствует стационарному протеканию процесса и имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} R_{\phi \rightarrow 0}^u(t) &= \left[w_0 + \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) w_{ct} (1 + 2\bar{P}_n) \right] t - \\ &- \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) w_{ct} \cdot \left[2\bar{P}_n \frac{2k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} + 1 \right] \tau \end{aligned} \quad (4)$$

или, пренебрегая малыми членами, получаем:

$$\frac{1}{B} R_{\phi \rightarrow 0}^u(t) = 2\bar{P}_n w_{ct} \left(t - \frac{2k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \tau \right). \quad (5)$$

Видно, что отрезок t' , отсекаемый асимптотой на оси времени (рис. 1, a), связан со временем жизни активных центров соотношением:

$$t' = \frac{2k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \tau = \frac{1}{k_t'} \left(1 + \frac{k_t'}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \right)^{-1} \tau, \quad (6)$$

т. е. при отсутствии передачи цепи $t' = 2/k_t'$, а при наличии значительной, по сравнению с линейным обрывом, передачей цепи $t' = 1/k_t'$.

Наклон асимптоты, как и в случае квадратичного обрыва цепи, определяется произведением среднего коэффициента полимеризации на стационарную скорость процесса, однако при линейной гибели активных центров данное произведение во всех случаях прямо пропорционально скорости полимеризации (концентрации активных центров):

$$\operatorname{tg} \alpha = 2 \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \cdot [R_{ct}]. \quad (7)$$

2. Пост-эффект. Закон изменения светорассеяния во время пост-эффекта можно получить интегрированием уравнения (3) при следующих

условиях:

$$w_0 = 0, \quad \sum_{n=1}^{\infty} [R_n](0) = [R_{ct}], \quad \sum_{n=1}^{\infty} n[R_n](0) = \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) \bar{P}_n \cdot [R_{ct}]$$

В этом случае значения сумм в правой части уравнения (3) следующие:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} [R_n](t) &= [R_{ct}] e^{t/\tau}, \\ \sum_{n=1}^{\infty} n[R_n](t) &= \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) \left\{ \bar{P}_n + \frac{1}{c + c' \frac{[S]}{[M]}} \times \right. \\ &\quad \left. \times [e^{(ck_p[M]+c'k_p[S])t} - 1] \right\} [R_{ct}] e^{-(k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S])t}. \end{aligned}$$

Интегрирование приводит к искомой зависимости $R_{\varphi \rightarrow 0}^u(t)$, асимптота которой при $t \rightarrow \infty$ соответствует предельному значению светорассеяния в конце пост-эффекта и имеет вид:

$$\frac{1}{B} R_{\varphi \rightarrow 0}^u(t) = 2 \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) \bar{P}_n w_{ct} \frac{2k_t'' + ck_p[M] + c'k_p[S]}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \tau. \quad (8)$$

Видно, что отрезок t'' (рис. 1, б), характеризующий время пост-эффекта, связан с константой линейной гибели цепи точно так же, как и отрезок времени t' , получаемый из пре-эффекта:

$$t'' = \frac{1}{k_t'} \left(1 + \frac{k_t'}{k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \right). \quad (9)$$

3. Линейный и квадратичный обрывы. Случай одновременного наличия линейного и квадратичного обрыва цепи соответствует стационарной радикальной полимеризации в жидкой фазе при средних скоростях инициирования, а также реализуется в пост-эффектах и при высоких

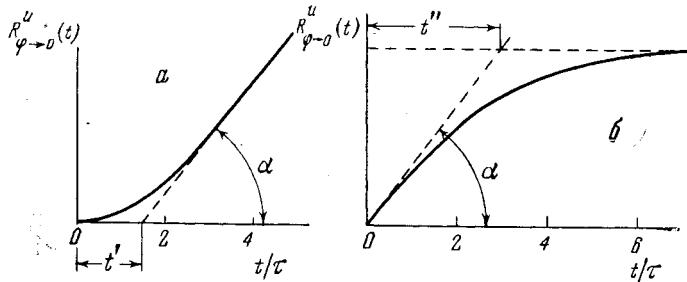


Рис. 1. Временная зависимость интенсивности избыточного реевского рассеяния: а — во время нестационарной радикальной полимеризации — пре-эффекта, б — во время пост-эффекта

скоростях инициирования. Наличие квадратичного обрыва диспропорционированием с константой скорости k_t приводит к следующему наклону асимптоты стационарной части реакции:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= 2 \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t [R_{ct}] + k_t' + ck_p[M] + c'k_p[S]} \times \\ &\quad \times [R_{ct}] \approx 2 \bar{P}_n w_{ct}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$[R_{ct}] = \frac{2w_0}{k_t' + \sqrt{k_t'^2 + 4w_0 k_t}}.$$

Пределная асимптота пост-эффекта при $t \rightarrow \infty$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} R_{t \rightarrow \infty}^u(t) &= 2 \left(1 + c + c' \frac{[S]}{[M]} \right) \bar{P}_n w_{ct} \frac{1}{k_t [R_{ct}]} \times \\ &\times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(k_t [R_{ct}] \tau)^m [(m+1)k_t' + ck_p [M] + c'k_p [S] + k_t [R_{ct}]]}{m [(m+1)k_t' + ck_p [M] + c'k_p [S]]}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

$$\tau = \frac{[R_{ct}]}{w_0} = \frac{1}{k_t' + k_t [R_{ct}]}.$$

Для вычисления времени пост-эффекта t'' рассмотрим следующие частные случаи:

1) $k_t [R_{ct}] \ll k_t'$. Обрыв цепи преимущественно линейный. Этот случай переходит в рассмотренный ранее (см. (9)). При увеличении скорости передачи цепи от 0 до ∞ величина пост-эффекта уменьшается в два раза:

$$t'' = \frac{1}{k_t'} \left(1 + \frac{k_t'}{k_t' + ck_p [M] + c'k_p [S]} \right); \quad \frac{1}{k_t'} \leq t'' \leq \frac{2}{k_t'};$$

2) $k_t [R_{ct}] \approx k_t'$. Скорости линейного и квадратичного обрывов в стационарной части процесса одного порядка:

$$\frac{0,78}{k_t'} \leq t'' \leq \frac{1,85}{k_t'};$$

3) $k_t [R_{ct}] \gg k_t'$. В стационарной части реакции преобладает квадратичная гибель активных центров:

$$t'' \approx \frac{1}{k_t'} \left(\frac{\ln x}{x} + \frac{1,64k_t'}{k_t' + ck_p [M] + c'k_p [S]} \right); \quad \frac{1}{k_t'} \frac{\ln x}{x} \leq t'' \leq \frac{1,64}{k_t'},$$

где

$$x = k_t [R_{ct}] / k_t'.$$

Интересно, что при отсутствии заметной передачи цепи время пост-эффекта t'' практически не зависит от соотношения скоростей линейного и квадратичного обрывов цепи в стационарной части реакции, а определяется только константой мономолекулярной гибели цепи:

$$t'' = (1,8 \pm 0,18) \frac{1}{k_t'}. \quad (12)$$

Наличие передач цепи в любом случае уменьшает отрезок t'' , что следует из общих соображений. Это влияние незначительно при линейной гибели цепи и гораздо сильнее при квадратичной, однако точность экспериментального измерения t'' от этого не страдает, так как абсолютная величина пост-эффекта при увеличении отношения $x = k_t [R_{ct}] / k_t'$ растет по логарифмическому закону.

Передача цепи. При стационарной полимеризации в общем случае интенсивность релеевского рассеяния растет во времени по закону:

$$\frac{dR_\phi^u}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = BP_\phi \frac{4 - a^2}{2} \bar{P}_n w_{ct}, \quad (13)$$

где

$$B = \frac{2\pi^2 n_0^2 (\partial n / \partial c)^2}{\lambda^4 N_{ab}} M_0$$

— турбидиметрическая константа системы, M_0 — молекулярный вес мономерного звена, P_ϕ — интерференционный фактор системы.

Если доля рекомбинации мала по сравнению с долей диспропорционирования и передачи цепи ($\alpha \leq 0,5$), то с достаточной точностью можно положить:

$$\frac{1}{BP_\phi} \frac{dR_\phi^u}{dt} \Big|_{t=0} = 2\bar{P}_n w_{ct}. \quad (14)$$

В этом случае метод светорассеяния непосредственно приводит к определению произведения ($\bar{P}_n w_{ct}$), которое может быть использовано для расчета констант передачи цепи согласно известной зависимости:

$$\frac{1}{\bar{P}_n w_{ct}} = \frac{k_{td} + 1/2 k_{tc}}{k_p^2 [M]^2} + \left(C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_i \frac{[I]}{[M]} + C' \frac{1}{[M]} \right) \frac{1}{w_{ct}}. \quad (15)$$

Здесь C_m , C_s , C_i — константы передачи цепи через мономер, растворитель и инициатор, $[M]$, $[S]$, $[I]$ — соответственно концентрации этих компонент в системе, $c' = k_t'/k_p$ — относительная константа линейного обрыва.

Нами измерено светорассеяние во время фотохимической полимеризации метилметакрилата (ММА) при 20° . Формула (14) в этих условиях справедлива [4]. В качестве инициатора применена перекись третичного бутила (ПТБ), распадающаяся под УФ-облучением ($\lambda = 3650 \text{ \AA}$). Кинетические измерения проводили на установке, описанной ранее [1], по аналогичной методике. Инкременты ($\partial n / \partial c$) в смешанных растворителях, необходимые для расчета турбидиметрических констант B , вычисляли теоретически [5, 6]. Скорость стационарной реакции (w_{ct}) измеряли гравиметрически.

Скорость инициирования не является реакцией второго порядка, или скорость полимеризации не является реакцией первого порядка относительно концентрации мономера в изученных системах. В таких условиях известный метод Майо [9] для определения констант передачи цепи не применим и расчеты должны проводиться непосредственно по уравнению (15), которое удобно переписать в виде:

$$\frac{[M]^2}{\bar{P}_n w_{ct}} = A + (C_m [M] + C_s [S] + C_i [I] + c') \frac{[M]}{w_{ct}}, \quad (16)$$

где A — константа данного мономера, зависящая лишь от температуры.

Результаты измерения светорассеяния и расчета ($\bar{P}_n w_{ct}$) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость реакции и светорассеяние при фотохимической полимеризации MMA в различных растворителях при концентрации инициатора ПТБ ($(1,95 \pm 0,25) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ и постоянной интенсивности УФ-освещения ($\lambda = 3650 \text{ \AA}$))

Растворитель	$[S]/[M]$	w_{ct} , моль/л·сек. $\cdot 10^5$	$w_{отн}^*$	$\frac{dR_{90}}{dt} \cdot 10^7 \text{ см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	P_{90}	$\bar{P}_n w_{ct}$
Без растворителя	0	1,53	1	1,61	0,30	0,64
То же	0	1,51	1	1,67	0,30	0,67
C_6H_6	0,423	0,925	0,86	0,426	0,38	0,28
C_6H_6	0,532	0,820	0,75	0,480	0,36	0,23
$C_6H_5CH_3$	0,324	0,641	0,59	0,376	0,37	0,19
$C_6H_5CH_3$	0,406	0,615	0,56	0,280	0,33	0,17
CCl_4	0,098	0,835	0,61	0,720	0,34	0,30
$(C_2H_5)_3N$	0,095	0,22	0,18	0,180	0,42	0,05

* Здесь приведены относительные скорости полимеризации, приведенные к постоянным концентрациям мономера и инициатора в предположении, что скорость реакции в начальной стадии имеет первый порядок по концентрации мономера и порядок 0,5 по концентрации инициатора [7, 8].

Известно, что константа передачи цепи через мономер при 20° мала — порядка $1,6 \cdot 10^{-7}$ [10]. Такого же порядка ($4,7 \cdot 10^{-7}$) и константа передачи через бензол, который при комнатной температуре, с точки зрения передачи цепи, можно считать инертным растворителем [11, 12]. О величине константы передачи цепи через ПТБ в литературе сведения отсутствуют.

В блоке при различных концентрациях инициатора:

$$\frac{1}{P_n w_{ct}} = \frac{k_t}{k_p^2 [M]^2} + C_i \frac{1}{[M] x^2} w, \quad (17)$$

где x — эмпирическая константа, связывающая скорость полимеризации с концентрацией инициатора, $w = x[I]^{0.5}$. При больших концентрациях

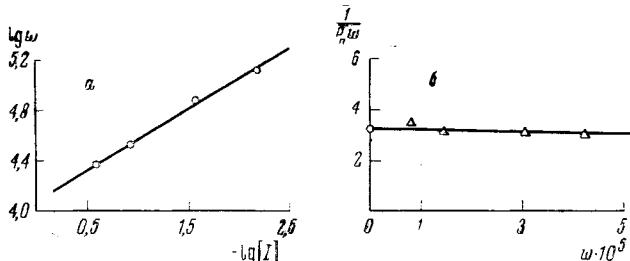


Рис. 2. а — Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора, б — зависимость $1 / P_n \cdot w_{ct}$ от скорости полимеризации. Меняется концентрация инициатора

инициатора линейный обрыв несуществен, данная зависимость имеет место (рис. 2, а, б), и с точностью до экспериментальной погрешности отсутствует передача цепи радикалами MMA через ПТБ, т. е. константа C_i по крайней мере менее 10^{-4} .

Пренебрегая передачей цепи через мономер, бензол и ПТБ и используя для расчетов уравнение (15), мы на основании данных о светорассеянии и скорости полимеризации получили значения констант передачи цепи (табл. 2).

Таблица 2
Константа передачи цепи радикалами
ММА при 20°

Передатчик	$C_{\text{эксп}}$	$C^* \text{ в лит}$
Толуол	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Четыреххлористый углерод	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Триэтиламин	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

* Значения констант передачи, полученные экстраполяцией высокотемпературных данных [13, 14] к 20°, и значение энергии активации константы передачи цепи через триэтиламин, оцененное методом Поляни — Семенова и принятное равным $E_f - E_p = -5 \text{ ккал/моль}$.

было проведено независимое измерение константы линейной гибели цепи по пост-эффекту светорассеяния. При блочной полимеризации MMA время пост-эффекта связано с константой k_t' простым соотношением: $t_{\text{пост}} = 1,8 / k_t'$.

Относительная константа линейного обрыва цепи, рассчитанная из уравнения (15) по экспериментальным данным полимеризации в блоке и в растворе в бензole, имеет значение $c' = k_t' / k_p = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Мы считаем, что скорость линейного обрыва в наших системах не зависит от химической природы компонентов, а определяется в основном уходом активных центров из зоны реакции в «мертвую», неосвещенную зону к стенке кюветы. В этом случае константа мономолекулярного обрыва цепи должна зависеть лишь от геометрических условий опыта. Для проверки этих представлений нам

Измерения пост-эффекта в условиях наших экспериментов привели к значению $t_{\text{пост}} = 12,5$ сек., что соответствует константе линейного обрыва цепи $k_t' = 0,14 \text{ сек}^{-1}$.

Если принять константу роста цепи $k_p = 230 \text{ л/сек}\cdot\text{моль}$ (20°), то для величины c' следует значение $c' = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, что близко к рассчитанному из уравнения (4).

Выводы

1. Рассчитаны законы изменения релеевского рассеяния при нестационарной полимеризации с линейным и смешанным обрывом цепи.
2. Методом светорассеяния оценены константы передачи цепи радикала метилметакрилата через $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CCl_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ при 20° .
3. Показано, что при 20° отсутствует заметная передача цепи через перекись третичного бутила.
4. Установлено наличие линейной гибели активных центров, оценена константа линейной гибели цепи в условиях эксперимента.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Бельговский, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, Сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 92.
2. И. М. Бельговский, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 871, 1964.
3. W. F. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., 225, 330, 1954.
4. I. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polymer. Sci., 12, 449, 1954; 14, 463, 1954.
5. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debue, F. R. McCartney, J. Chem. Phys., 14, 687, 1946.
6. G. Dall, J. Polymer Sci., 27, 575, 1958.
7. G. V. Shultz, G. Harborth, Makromolek. Chem., 1, 106, 1947.
8. A. Conix, G. Smets, J. Polymer Sci., 10, 525, 1953.
9. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.
10. M. S. Matheson, E. B. Bailacqua, E. E. Auver, E. F. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
11. S. Basak, J. N. Sen, S. R. Palit, Proc. Roy. Soc., A202, 485, 1950.
12. J. N. Sen, S. Basu, S. R. Palit, J. Sciant. and Industr. Res., 15, 481, 1956.
13. R. H. Chadha, J. S. Shukla, G. S. Misra, Trans. Faraday Soc., 53, 240, 1957.
14. C. Bamford, E. White, Trans. Faraday Soc., 52, 716, 1956.

STUDYING OF KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION BY MEANS OF LIGHT SCATTERING TECHNIQUE. LINEAR CHAIN TERMINATION

I. M. Bel'govskii, L. S. Sakhonenko, N. S. Enikolopyan

Summary

It was carried out the theoretical calculation of the light scattering intensity at polymerization with linear and mixed termination. It was shown that the stationary slope of the kinetic scattering curve in all cases depends on the product of average degree of polymerization and on the stationary rate of polymerization. The pre-effect time depends on the life time of the active centers and the post-effect time in most cases only on the linear chain termination constant. It was measured the light-scattering at photochemical methylmethacrylate polymerization in block, in benzene, toluene, carbon tetrachloride, triethylamine solutions in presence of tert-butyl peroxide at 20°C . The calculated chain transfer constants to $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CCl_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ are in accordance with literary data. The chain transfer to initiator was shown to be negligible.