

УДК 66,095,26+678.793

**КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ
ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ПАРАМЕТРОВ**

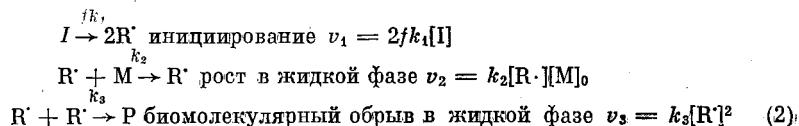
B. B. Mazurek

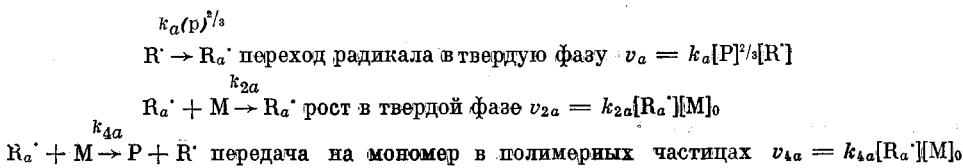
Полимеризация винилхлорида в массе сопровождается выделением полимера в виде твердой фазы и самоускорением с начала процесса. Бенгтоу и Норриш (1) показали, что скорость полимеризации выражается следующим уравнением:

$$v = k[I]^{1/2}[M] \left\{ 1 + \frac{k'[P]^{2/3}}{[M]} \right\}, \quad (1)$$

где k и k' — константы, $[I]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера, $[P]$ — количество полимера в единице объема.

Это уравнение авторы обосновали кинетической схемой, предусматривающей образование иммобилизованных радикалов в полимерных частицах за счет передачи цепи через полимер макрорадикалами из мономерной фазы. Иммобилизованные радикалы практически не способны к реакции бимолекулярного обрыва, но сохраняют способность к росту, продолжающуюся до тех пор, пока в результате передачи цепи через мономер цепь снова не возвратится в жидкую фазу, где в конце концов и осуществляется бимолекулярный обрыв. При выводе уравнения (1) авторы принимали равными и неизменными константы скорости роста цепи в жидкой и твердой фазах. Между тем Бемфорд и Джэнкинс [2] на примере гетерофазной полимеризации акрилонитрила показали, что константы скоростей элементарных реакций в полимерной фазе зависят от глубины полимеризации. По-видимому, это следует учитывать при построении количественной теории гетерофазной полимеризации любого мономера. Следует также отметить, что методика нахождения параметров уравнения (1), предложенная Бенгтоу и Норришем, является весьма сложной и основывается на приближениях, погрешности которых не поддаются определению. В настоящей работе приводится более строгий вывод кинетического уравнения для гетерофазной полимеризации винилхлорида, в котором учитываются критические замечания Бемфорда и предлагается метод нахождения параметров выведенного уравнения по кривым конверсия — время. Исходной является следующая кинетическая схема.





Ввиду нерастворимости полимера в мономере, концентрация последнего сохраняется постоянной и равной $[M]_0$; $[P]$ — количество основомолей полимера на 1 л мономера.

Принимается, что скорость перехода радикалов в твердую фазу пропорциональна ее поверхности, что находит свое выражение в множителе $[P]^{2/3}$. Условием соблюдения пропорциональности между $[P]^{2/3}$ и поверхностью полимера является неизменность числа полимерных частиц в ходе полимеризации. Недавно [3] при электронномикроскопическом исследовании поливинилхлорида было установлено, что рост твердой фазы осуществляется укрупнением первично образовавшихся полимерных частиц.

При установившемся квазистационарном состоянии

$$\begin{aligned}
 \frac{d[R^\cdot]}{d\tau} &= 2fk_1[I] + k_{4a}[R_a^\cdot][M]_0 - k_3[R^\cdot]^2 - k_a[P]^{2/3}[R^\cdot] = 0, \\
 \frac{d[R_a^\cdot]}{d\tau} &= k_a[P]^{2/3}[R^\cdot] - k_{4a}[R_a^\cdot][M]_0 = 0. \tag{3}
 \end{aligned}$$

Из (3) следует:

$$[R_a^\cdot] = \frac{k_a[P]^{2/3}[R^\cdot]}{k_{4a}[M]_0} \tag{4}$$

$$[R^\cdot] = \frac{\sqrt{2} f^{1/2} k_1^{1/2} [I]^{1/2}}{k_3^{1/2}}. \tag{5}$$

Суммарная скорость полимеризации равна

$$v = k_2[R^\cdot][M]_0 + k_{2a}[R_a^\cdot][M]_0. \tag{6}$$

Подстановка в (6) значений $[R^\cdot]$ и $[R_a^\cdot]$ из (4) и (5) приводит к уравнению

$$v = \frac{\sqrt{2} f^{1/2} k_1^{1/2} k_2 [I]^{1/2} [M]_0}{k_3^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{k_{2a} k_a [P]^{2/3}}{k_2 k_{4a} [M]_0} \right\}, \tag{7}$$

содержащему константы k_{2a} и k_{4a} , которые, по Бемфорду, меняются с конверсией. Поскольку реакции роста и передачи однотипны и понижение подвижности микrorадикала в полимерной фазе должно сказываться в одинаковой степени на скоростях обеих реакций, можно полагать, что

$$\frac{k_{2a}}{k_{4a}} \approx \frac{k_2}{k_4} = \text{const.} \tag{8}$$

Подставляя в (7) вместо k_{2a}/k_{4a} его значение из (8), приходим к уравнению

$$v = \frac{\sqrt{2} f^{1/2} k_1^{1/2} k_2 [I]^{1/2} [M]_0}{k_3^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{k_a [P]^{2/3}}{k_4 [M]_0} \right\}. \tag{9}$$

Так как v в уравнении (9) отнесено к единице объема жидкой фазы, а последний непрерывно уменьшается в ходе полимеризации, то v будет связано с экспериментально определяемой скоростью ($v_{\text{эксп}}$), где количество образующегося полимера отнесено к исходному объему следующим

соотношением:

$$v_{\text{эксп}} = v \left(1 - \frac{p}{100} \right), \quad (10)$$

где p — конверсия в (%).

Чтобы использовать уравнение (9) для нахождения кинетических параметров по кинетическим кривым, выразим $v_{\text{эксп}}$ и $[P]$ через конверсию и учетем изменение концентрации инициатора, связанное с уменьшением объема жидкой фазы. При этом будем исходить из допущения, что изменением количества инициатора при небольших конверсиях (до 15—20%) можно пренебречь. Используя зависимости

$$v_{\text{эксп}} = - \frac{[M]_0}{100} \frac{dp}{d\tau}, \quad (11)$$

$$[P] = \frac{p[M]_0}{100 - p}, \quad (12)$$

$$[I] = \frac{[I]_0}{1 - \frac{p}{100}}, \quad (13)$$

приходим к следующему уравнению ($[I]_0$ — начальная концентрация инициатора):

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{10\sqrt{2}f^{1/2}k_1^{1/2}k_2[I]_0^{1/2}}{k_3^{1/2}} (100 - p)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{k_a p^{2/3}}{k_4 [M]_0^{1/3} (100 - p)^{2/3}} \right\}. \quad (14)$$

Примем, что при конверсии до 15% $(100 - p)^{1/2} \approx 10$ и $(100 - p)^{2/3} \approx 1000^{2/3}$. Это обусловит в первом случае погрешность не выше 8%, а во втором 10%. Таким образом, уравнение (14) при конверсиях до 15% сводится к следующему:

$$\frac{dp}{d\tau} = v_0 (1 + bp^{2/3}), \quad (15)$$

содержащему два параметра: начальную скорость

$$v_0 = \frac{100\sqrt{2}f^{1/2}k_1^{1/2}k_2[I]_0^{1/2}}{k_3^{1/2}} \quad (16)$$

и константу гетерофазности

$$b = \frac{k_a}{k_4 [M]_0^{1/3} 100^{2/3}}. \quad (17)$$

В результате интегрирования и соответствующего преобразования приходим к выражению

$$b^{1/2}p^{1/3} - \arctg(b^{1/2}p^{1/3}) = \frac{v_0 b^{3/2}}{3} \tau. \quad (18)$$

Значения v_0 и b могут быть найдены по кривой конверсии методом проб и ошибок. Задавшись определенным значением b , рассчитываем значения левой части уравнения (18), отвечающие разным p и соответственно τ . Затем откладываем эти значения (обозначим их для краткости через Δ) в координатах $\Delta - \tau$. Если b подобрано правильно, то значения Δ должны лежать на прямую, проходящую через начало координат. Подобрав таким образом b , вычисляем v_0 по тангенсу угла наклона прямой, который равен $v_0 b^{3/2}/3$. Процедура нахождения b может быть упрощена предва-

рительным построением семейства кривых, выражающих зависимость Δ от p при разных значениях b . Практически оказывается достаточным испытывать b с интервалами значений 0,05—0,1. В качестве примера рассмотрим определение b и v_0 по кривой конверсии (рис. 1), отвечающей полимеризации винилхлорида при 40° под действием перекиси бензоила [1, 4]. Подбор b осуществляли по четырем точкам. На рис. 2 соответствующие значения для Δ , вычисленные для разных b (в интервале от 0,2 до 0,4), отложены относительно τ . Точки лучше всего ложатся на прямую, проходящую через начало координат при $b = 0,25$. По тангенсу угла наклона находим $v_0 = 2,76 \cdot 10^{-2} \% / \text{мин}$. По этим значениям b и v_0 с использованием уравнения (12) были рассчитаны значения τ , отвечающие различным конверсиям (рис. 1). Описанным методом были рассчитаны v_0 и b по кривым конверсии, приведенным в работах различных авторов (см. таблицу).

Вопросу определения начальных скоростей при полимеризации винилхлорида посвящено исследование Дануссо с сотрудниками [5], которые изучали этот процесс в масле и в смеси с хлорбензолом, в котором поливинилхлорид растворяется. По мере увеличения концентрации хлорбензола эффект гетерофазности понижается и при достаточноном его количестве сводится к нулю — зависимость конверсии от времени становится линейной. Определив порядок реакции по мономеру, авторы привели найденную в отсутствие гетерофазности скорость к концентрации мономера в масле и написали, что начальная скорость равна $2,4 \cdot 10^{-2} \% / \text{мин}$. При определении начальной скорости по кривой конверсии для полимеризации в масле, приве-

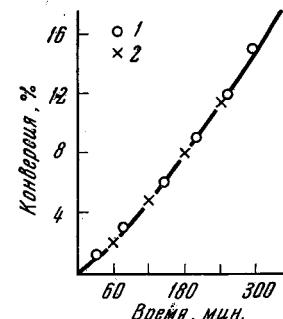


Рис. 1. Кривая конверсии для полимеризации винилхлорида в масле [1, 4]. Инициатор — перекись бензоила ($6,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 40° :

1 — точки, по которым производился подбор b ,
2 — точки, рассчитанные по уравнению (18)

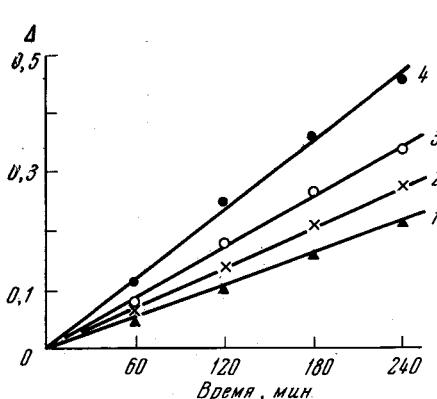


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость Δ от τ при разных значениях b

Значение b : 1 — 0,2; 2 — 0,25; 3 — 0,3; 4 — 0,4

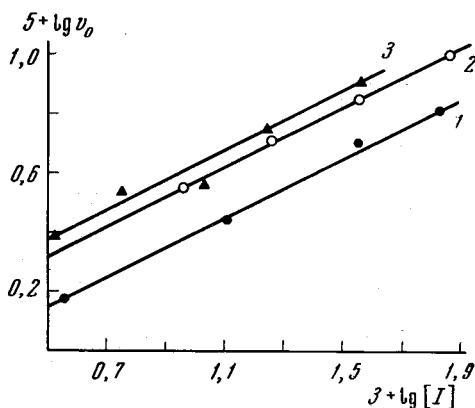


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора:

1 — перекись бензоила [1, 7], 40° ; 2 — динитрил азоизомасляной кислоты [7], 40° ; 3 — трибутилбор + O_2 [8], 50° . Кривая 3 смещена по оси абсцисс на 1,0

денной авторами, нами было найдено значение $v_0 = 2,3 - 2,5 \cdot 10^{-2} \% / \text{мин}$ (опыт № 9, таблица). Такое совпадение позволяет считать точность определения v_0 обоими методами вполне удовлетворительной.

По значениям v_0 в трех сериях опытов (опыты № 4—6 и 11, 13—16 и 18—22) был определен порядок по инициатору, оказавшийся во всех

случаях равным 0,5 (рис. 3). Отметим, что Таламини и Видотто [8], определявшие порядок по инициатору по скоростям при равной конверсии, приводят завышенное значение — 0,56.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о возможности кинетической обработки кривых конверсии при полимеризации винилхлорида в масле.

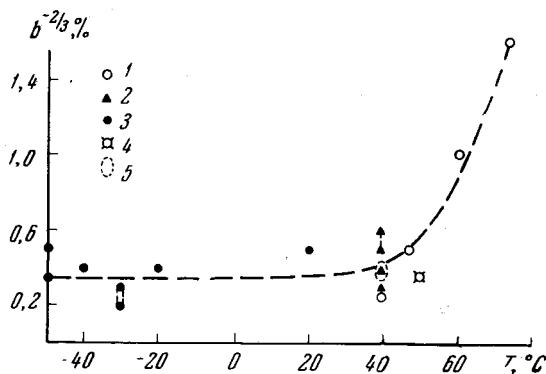


Рис. 4. Зависимость b от температуры полимеризации

Значения b вычислены по данным: 1 — [4], 2 — [5, 7], 3 — [8], 4 — [6], 5 — [9].

Это указывает на пригодность описанного выше метода и является подтверждением предпосылок, положенных в его основу, т. е. уравнения (9) и схемы (2).

В заключение отметим, что константа гетерофазности b , представляющая собой отношение скоростей роста в полимерных частицах в жидкой

Значения v_0 и b , вычисленные по уравнению (18)

Опыт, №	Температура полимеризаци, °C	Инициатор	Концентрация инициатора [I], моль/л · 10³	b (конверсия, %) ^{2/3}	v_0		Источник экспериментальных данных
					%	мин · 10²	
1	75	Перекись бензоила То же » » » » » » » »	16,2	1,6	8,8	19,2	[1]
2	61		16,2	1,0	3,6	8,05	
3	47		16,2	0,5	1,5	3,45	
4	40		67,5	0,25	2,76	6,46	
5	40		13,0	0,25	1,17	2,74	
6	40		3,6	0,25	0,65	1,52	
7	50	Динитрил азоизомасляной кислоты То же » » Перекись лаурила	34,1	0,36	6,95	16,0	[6]
8	50		6,97	0,36	3,29	7,56	
9	40		36,1	0,5—0,6	2,3—2,5	5,4—5,8	[5]
10	40		36,4	0,4	3,64	8,5	
11	40	Перекись бензоила	36,4	0,3	2,17	5,05	[7]
12	40	Динитрил азоизомасляной кислоты То же » » » » » » » »	9,1	0,4	1,53	3,58	
13	40		18,2	0,4	2,2	5,15	
14	40		36,4	0,4	3,05	7,1	
15	40		72,8	0,4	4,3	10,1	
16	-30		107	0,2—0,3	5,6	14,9	
17	-40		107	0,4	2,6	6,9	
18	-50		33,3	0,35	0,73	2,45	
19	-50		56	0,5	0,9	3,02	[8]
20	-50		106	0,35	1,08	3,62	
21	-50		173	0,35	1,7	5,64	
22	-50		360	0,35	2,4	8,05	

фазе при $p = 1\%$, зависит от величины удельной поверхности полимера, от константы передачи на мономер и, вероятно, от факторов, определяющих подвижность макрорадикалов в полимерной фазе. В настоящее время не представляется возможным точно охарактеризовать факторы, влияющие на величину b . Можно лишь ограничиться приведением зависимости ее от температуры полимеризации (рис. 4). Из рис. 4 видно, что, несмотря на известный разброс точек, имеется тенденция к постоянству b в интервале от -50 до $+50^\circ$. При дальнейшем повышении температуры b резко возрастает.

Выводы

1. Дан новый вывод кинетического уравнения для полимеризации винилхлорида на основе механизма, предложенного Бенггу и Норришем.

2. Предложен метод определения параметров кинетического уравнения (начальной скорости и константы гетерофазности) по кривым конверсия — время.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Bengough, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A218, 149, 1950.
2. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, J. Polymer Sci., 14, 541, 1954.
3. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Л. И. Видяйкина, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, 160, 413, 1965.
4. E. J. Arlman, W. M. Wagner, J. Polymer Sci., 9, 581, 1952.
5. F. Danusso, F. Sabioni, L. Siliprandi, Chimica e industria, 38, 99, 1956.
6. T. Uno, K. Yoshida, Ch. High Polymers, Japan, 164, 811, 1958.
7. F. Danusso, D. Sianesi, Chimica e industria, 37, 189, 1955.
8. G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 53, 21, 1962.
9. H. S. Mickley, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.

KINETIC EQUATION FOR VINYL CHLORIDE POLYMERIZATION IN MASS AND DETERMINATION OF ITS PARAMETERS

V. V. Mazurek

Summary

On basis of the mechanism of heterophase radical polymerization of vinylchloride by Bengough and Norrish it was derived the kinetic equation which at small conversions (not higher than 15%) could be brought to $dp/dt = v_0(1 + bp^{1/2})$ where v_0 is initial rate, b is the constant characterizing the acceleration caused by precipitated polymer, p — conversion in %. The equation integral form $b^{1/2}p^{1/2} - \text{arc tg}(b^{1/2}p^{1/2}) = v_0 b^{3/2} t / 3$ could be used for finding v_0 and b from the curves of conversion versus time. The analysis of the experimental data given in literature points out the validity of the derived equations and the possibility of quantitative treatment of vinyl chloride heterophase polymerization.