

УДК 66.095.26:678.746

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
В ВЯЗКИХ СРЕДАХ*И. А. Ханукаева, Г. С. Колесников*

Целью настоящей работы явилось изучение влияния вязкости полимеризационной среды на кинетику полимеризации стирола. Нами был выбран статический метод нахождения кинетического уравнения путем эксперимента, который основан на непосредственном определении зависимости концентрации от продолжительности реакции и температуры. Полимеризацию проводили в ампулах [1].

Для изучения влияния вязкости полимеризационной среды на кинетику полимеризации готовили модельные системы, имитирующие по вязкостным свойствам растворы каучука Крилен-NS в стироле, для чего растворяли в стироле полистирол, который, по предварительным данным, практически не участвует в реакции передачи цепи при полимеризации стирола, инициированной перекисью бензоила.

Юрженко с сотр. показал (2), что радикал C_6H_5COO , образующийся при распаде перекиси бензоила, не реагирует с полистиролом.

Характеристика растворов полистирола в стироле представлена в табл. 1.

Таблица I

Вязкость растворов полистирола в стироле
($[\eta]$ полистирола 0,7 д.л./г.)

Наименование системы	Вязкость системы, сек.*
Стирол	2,1
15%-ный раствор блочного полистирола в стироле (система А)	83,6
30%-ный раствор блочного полистирола в стироле (система Б)	674 **

* Вязкость системы характеризовали временем истечения раствора через капилляр $d = 2$ мм.

** Вязкость 5%-ного раствора каучука Крилен-NS в стироле 71 сек, вязкость 10%-ного раствора каучука Крилен-NS в стироле 697 сек.

На рис. 1 и 2 приведена проверка порядка реакции n (определение графическим методом линейной функции концентрации от времени) в случае термической и инициированной полимеризации стирола. Реакция протекает по первому порядку, что хорошо согласуется с литературными данными. Увеличение вязкости полимеризационной системы не влияет на кинетический порядок реакции. В случае протекания реакции по первому порядку константа скорости реакции описывается уравнением

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{100 - x}, \quad (1)$$

где x — степень конверсии стирола, %.

В табл. 2 приведена зависимость константы скорости реакции полимеризации от концентрации перекиси бензоила для стирола и систем А и Б.

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что при увеличении вязкости системы (переход от стирола к системе А) происходит некоторое уменьшение константы скорости реакции, однако при дальнейшем увеличении вязкости системы (система Б) константа скорости реакции вновь увеличивается.

Построением зависимости $\lg k$ от $1/T$ были найдены значения энергии активации при термической и инициированной полимеризации сти-

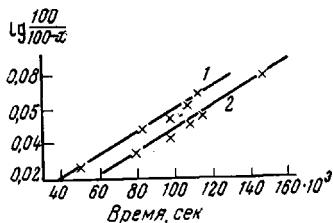


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{100}{100-x}$ от времени при термической полимеризации стирола при 75° :

1 — полимеризация стирола; 2 — полимеризация 15%-ного раствора полистирола в стироле

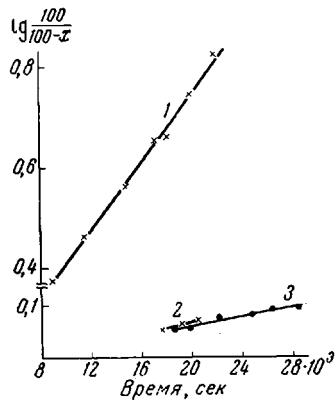


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{100}{100-x}$ от времени при инициированной полимеризации стирола при 75° :

1 — полимеризация стирола; 2, 3 — полимеризация 15%-ного (2) и 30%-ного (3) раствора полистирола в стироле

рола. Как и следовало ожидать, величина энергии активации E не зависит от концентрации перекиси бензоила.

В табл. 3 приведены значения энергии активации полимеризации стирола в зависимости от вязкости системы.

Таблица 2

Константа скорости реакции блочной полимеризации стирола

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$								
	стирол			система А			система Б		
	75°	85°	95°	75°	85°	95°	75°	85°	95°
0,00	0,14	0,28	0,7	0,12	0,24	0,55	0,17	0,34	0,66
0,03	0,88	2,11	—	0,74	1,47	3,1	0,82	1,60	3,09
0,04	1,10	2,77	4,73	0,85	1,75	3,47	0,95	1,91	3,7
0,05	1,27	—	5,23	1,17	1,89	—	1,02	1,98	4,42

Из уравнения скорости реакции

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

легко определить значение предэкспоненты A , если известны k и E (табл. 4).

При увеличении вязкости системы значения энергии активации и предэкспоненты уменьшаются.

Зависимость величины $\lg A$ от концентрации перекиси бензоила является линейной (рис. 3). При термической полимеризации стирола значение A значительно ниже, чем при инициированной полимеризации стирола, и линейной зависимости $\lg A$ от температуры не наблюдается.

Брутто-скорость реакции полимеризации выражается уравнением:

$$w = \frac{[M] \cdot x}{100t}, \quad (3)$$

где x — конверсия стирола, %; $[M]$ — исходная концентрация стирола моль/л.

Зависимость скорости полимеризации от вязкости системы и концентрации перекиси бензоила, найденная по уравнению (3) для стационарного процесса, представлена в табл. 5.

При увеличении вязкости системы* от 2 до 83 сек. происходит заметное уменьшение скорости полимеризации, однако при дальнейшем повышении вязкости до 700 сек. скорость полимеризации почти не изменяется.

Скорость инициирования определяли графическим способом, исходя из уравнения Майо, согласно которому обратная величина коэффициента полимеризации стирола будет равна:

$$\frac{1}{P} = C_M + Aw, \quad (4)$$

где $A = w_{\text{ин}} / w^2$, C_M — константа передачи цепи через стирол, $w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования, моль/л·сек, w — скорость полимеризации, моль/л·сек.

Скорость полимеризации при постоянной температуре изменяли, меняя концентрацию перекиси бензоила, которая не является передатчиком цепи.

При каждой скорости полимеризации отбирали пробы с близкой степенью конверсии (не выше 15%).

Таблица 3

Зависимость E от концентрации перекиси бензоила и вязкости системы

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	E , ккал/моль		
	стирол	система А	система Б
0,00	21,8	19,0	17,2
0,03	21,8	18,2	17,5
0,04	21,0	18,6	—
0,05	21,9	19,0	16,4
Среднее	21,6	18,7	17,0

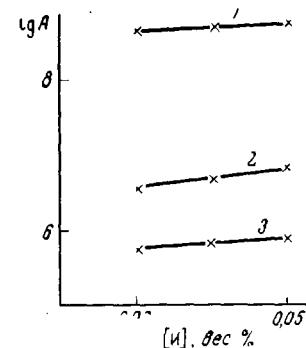


Рис. 3. Зависимость $\lg A$ от концентрации перекиси бензоила ($[I]$)

Обозначения кривых см. рис. 2

Таблица 4

Зависимость A от концентрации перекиси бензоила и вязкости системы

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	A		
	стирол	система А	система Б
0,00	$10^{8,31}$	$10^{5,31}$	$10^{5,1}$
0,03	$10^{8,62}$	$10^{6,59}$	$10^{5,76}$
0,04	$10^{8,70}$	$10^{6,64}$	$10^{5,84}$
0,05	$10^{8,74}$	$10^{6,79}$	$10^{5,89}$

В этих пробах определяли молекулярный вес гомополистирола ** и подсчитывали коэффициент полимеризации.

* Время истечения раствора через капилляр $d = 2$ мм.

** Молекулярные веса полистирола, полученного при полимеризации системы А и Б, определяли следующим образом.

Известно, что характеристическая вязкость $[\eta]$ есть величина аддитивная, тогда:

$$\omega_1[\eta_1] + \omega_2[\eta_2] = [\eta], \quad (5)$$

где $[\eta]$ — суммарная характеристическая вязкость (вязкость пробы); $[\eta_1]$ — характеристическая вязкость исходного полистирола; $[\eta_2]$ — характеристическая вязкость полистирола, полученного при полимеризации; ω_1 — весовая доля исходного полистирола в пробе; ω_2 — весовая доля полистирола, полученного при полимеризации.

Из уравнения (5) легко определить $[\eta_2]$, так как все остальные величины известны.

По опытным данным подсчитывали скорость полимеризации и строили график в координатах $1/\bar{P} - w$; тогда тангенс угла наклона прямой к оси ординат будет равен $A = w_{ин}/w^2$. Зная w и A , легко определить $w_{ин}$ и также $k_{ин}$, так как

$$k_{ин} = w_{ин} / [И], \quad (6)$$

где $[И]$ — концентрация перекиси бензоила; моль/л; $k_{ин}$ — константа скорости реакции иницирования.

В табл. 6 и 7 представлены зависимости $w_{ин}$ и $k_{ин}$ от вязкости системы и концентрации перекиси бензоила.

Таблица 5

Скорость полимеризации

$[И] \cdot 10^2$ моль/л	Скорость полимеризации $w \cdot 10^5$, моль/л · сек							
	стирол			система А			система Б	
	75°	85°	95°	75°	85°	95°	75°	95°
0,00	4,3	8,3	14,5	—	—	—	—	—
0,11	7,7	13,0	34,7	4,8	—	20,4	4,6	20,5
0,15	8,3	—	51,5	4,9	11,0	22,2	5,1	24,9
0,18	—	15,9	57,7	—	12,0	—	5,1	25,2
0,22	11,0	17,9	—	—	—	—	—	—

* $[И]$ — концентрация инициатора.

Таблица 6

Скорость реакции иницирования

$[И] \cdot 10^2$ моль/л	$w_{ин} \cdot 10^{11}$, моль/л · сек							
	стирол			система А			система Б	
	75°	85°	95°	75°	85°	95°	75°	95°
0,11	13,4	33,8	—	12,2	—	32,5	10,2	46,1
0,15	15,6	—	55,1	12,6	42,8	64,1	12,5	68,0
0,18	—	50,7	69,2	18,2	51,1	—	12,7	69,9
0,22	27,2	63,9	—	—	—	—	—	—

Таблица 7

Константа скорости реакции иницирования

$[И] \cdot 10^2$ моль/л	$k_{ин} \cdot 10^2$							
	стирол			система А			система Б	
	75°	85°	95°	75°	85°	95°	75°	95°
0,11	1,29	3,0	—	1,04	—	4,74	0,92	—
0,15	1,04	—	3,8	0,84	2,85	4,27	0,82	6,17
0,18	—	2,8	3,7	1,00	2,84	—	0,70	6,35
0,22	1,24	2,9	—	—	—	—	—	—

При увеличении вязкости полимеризационной среды значения $w_{ин}$ и $k_{ин}$ почти не изменяются; $k_{ин}$ от концентрации перекиси бензоила не зависит.

Известно, что

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{w}{[M] w_{ин}^{1/2}}. \quad (7)$$

В табл. 8 приведена зависимость величины $k_p / k_o^{1/2}$ от вязкости среды и концентрации перекиси бензоила.

Из табл. 8 видно, что при увеличении вязкости среды происходит некоторое уменьшение значения $k_p / k_o^{1/2}$. Величина $k_p / k_o^{1/2}$ не зависит от концентрации перекиси бензоила.

Изложенные выше данные позволяют сделать вывод, что увеличение вязкости полимеризационной среды (в изученных пределах) почти не влияет на кинетику полимеризации стирола. Можно было бы ожидать уменьшения скорости полимеризации стирола при увеличении вязкости

Таблица 8

Зависимость $k_p k_o^{1/2}$ от вязкости среды и концентрации перекиси бензоила

[I] · 10 ² моль/л	$k_p / k_o^{1/2} \cdot 10^2$								
	стирол			система А			система Б		
	75°	85°	95°	75°	85°	95°	75°	95°	
0,11	9,4	10	32,4	6,7	8,4	13,8	8,2	16,5	
0,15	9,3	—	32,6	6,9	8,5	13,6	8,3	16,9	
0,18	—	10	30,0	6,9	8,4	—	8,3	16,8	
0,22	9,3	—	—	—	—	—	—	—	

среды за счет уменьшения эффективности инициирования f вследствие увеличения доли рекомбинации первичных радикалов.

Однако при увеличении вязкости полимеризационной среды уменьшается также скорость реакции обрыва вследствие уменьшения скорости диффузии полимерных радикалов. Видимо, эти два фактора взаимно уравновешивают друг друга, вследствие чего скорость полимеризации остается практически неизменной.

Таблица 9

Полимеризация стирола и растворов полистирола в стироле

Температура полимеризации, °C	Конверсия стирола, %	Концентрация перекиси бензоила, вес. %					
		0,03		0,04		0,05	
		[η]	мол. вес	[η]	мол. вес	[η]	мол. вес
С т и р о л							
75	12,2	1,069	421 000	0,975	370 000	0,909	333 000
85	11,8	0,815	285 000	0,692	225 000	—	—
95	13,9	0,734	265 000	0,685	222 000	0,679	219 000
Система А							
75	—	1,280	546 000	—	—	1,164	478 000
85	—	1,202	499 000	1,042	406 000	0,835	313 000
95	—	0,909	333 000	0,818	287 000	0,733	257 000
Система Б							
75	—	1,36	596 000	1,19	490 000	—	—
95	—	1,225	512 000	1,16	474 000	0,745	375 000

Для проверки влияния вязкости реакционной среды на молекулярный вес полистирола было проведено несколько серий опытов, результаты которых приведены в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что увеличение вязкости системы приводит к образованию полистирола более высокого молекулярного веса, что связано, по-видимому, с уменьшением скорости реакции обрыва. Это хорошо согласуется с результатами, полученными Гладышевым [3].

Была изучена зависимость величины константы передачи цепи через стирол C_m от вязкости системы и температуры полимеризации. Константы передачи цепи определяли, исходя из уравнения Майо. Результаты, полученные при полимеризации чистого стирола и систем А и Б, приведены в табл. 10.

Таблица 10

Полимеризация стирола и растворов полистирола в стироле
([η] исходного полистирола 0,7)

Темпера- тура по- лимери- зации, °С	$[M]_{\text{исх}}^{\text{ж}}$, моль/л	$C_m \cdot 10^{-4}$	Темпера- тура по- лимери- зации, °С	$[M]_{\text{исх}}^{\text{ж}}$, моль/л	$C_m \cdot 10^{-4}$	Темпера- тура по- лимери- зации, °С	$[M]_{\text{исх}}^{\text{ж}}$, моль/л	$C_m \cdot 10^{-4}$
Стирол								
75	8,46	0,7	75	7,29	0,025	75	6,50	0,15
85	8,41	2,0	85	7,25	0,10	95	6,45	0,60
95	8,37	3,0	95	7,23	0,50			
Система А								
Система Б								

Из табл. 10 видно, что при увеличении вязкости системы константы передачи цепи через мономер заметно уменьшаются.

Значение C_m в вязких средах невелико, и им во многих случаях можно пренебречь.

Выводы

1. Изучено влияние вязкости полимеризационной среды на кинетику полимеризации стирола.

2. Определены константы передачи цепи через мономер на ранних стадиях полимеризации в зависимости от вязкости полимеризационной среды.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева. Пласт. массы, 1966, № 11, 3.
- Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрченко. Высокомолек. соед., А9, 692, 1967.
- Г. П. Гладышев. Диссертация, 1966.

KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION IN VISCOUS MEDIA

I. A. Khanukaeva, H. S. Kolesnikov

Summary

Effect of viscosity of polymerizing medium on kinetics of styrene polymerization on example of solutions of polystyrene in styrene is studied. Dependence of chain transfer through the monomer on viscosity of polymerizing medium at earlier stages of polymerization is usually negligible.