

УДК 541(127+64):547.39

КИНЕТИКА АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин, С. П. Давтян,
Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян**

Изучена кинетика адиабатической полимеризации метилметакрилата. На основании теоретического рассмотрения кинетики полимеризации выведены основные соотношения, связывающие скорость изменения температуры, периода индукции и максимальной скорости с временем и начальными условиями процесса полимеризации. Вычислены константы скорости и энергии активации для реакций роста цепей и инициирования.

Радикальная полимеризация в адиабатическом режиме имеет ряд кинетических особенностей, которые вызваны непрерывным увеличением температуры реакционной смеси в процессе полимеризации. Нарастание температуры приводит к повышению гибкости образовавшихся макромолекулярных матриц, что влечет за собой уменьшение вязкости системы. Вследствие этого облегчается возможность кооперативного движения макроцепей, и начало наступления гель-эффекта либо сдвигается в сторону высоких глубин превращения, либо гель-эффект вообще отсутствует.

Повышение гибкости способствует, с одной стороны, обрыву растущих макроцепей, а, с другой — улучшает условия продолжения цепей. Казалось бы, при отсутствии гель-эффекта процесс полимеризации в адиабатических условиях должен приблизиться к квазистационарному состоянию. Однако поскольку повышение температуры реакционной смеси по-разному влияет на константы скорости реакции образования радикалов и гибели цепей, метод квазистационарных концентраций по макрорадикалам в общем случае становится неприменим. Этот метод может быть использован в интервале адиабатического подъема температуры полимеризационной смеси, не превышающем 100°.

Помимо указанных кинетических особенностей адиабатическая полимеризация имеет ряд практических преимуществ. Реакция полимеризации доходит до высоких глубин превращения, а изделия обладают лучшими качествами вследствие резкого снижения внутренних напряжений.

В литературе имеется лишь несколько работ [1—3], посвященных изучению процессов полимеризации в адиабатическом режиме. Цель данной работы — изучение особенностей адиабатической полимеризации метилметакрилата (ММА). Во избежание влияния гель-эффекта на кинетику процесса, полимеризацию проводили в растворе дихлорбензола (ДХБ).

Экспериментальная часть

ММА отмывали от ингибитора 10%-ным раствором NaOH до исчезновения желтой окраски, затем несколько раз промывали дистilledированной водой до нейтральной реакции. Сушили свежепрокаленным CaCl_2 и перегоняли в атмосфере аргона. *o*-Дихлорбензол сушили свежепрокаленным CaCl_2 и перегоняли в атмосфере аргона.

Инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) — очищали многократной перекристаллизацией из этилового спирта и дозировали в виде 17%-ного раствора в ДХБ. Растворитель, мономер и инициатор хранили в атмосфере аргона при -78° .

Бензол и метанол марки ч. использовали после перегонки. В качестве ингибитора использовали перекристаллизованный α -нафтол в ДХБ.

Полимеризацию проводили на адиабатическом калориметре. Принцип работы калориметра заключался в автоматическом поддержании с помощью специального следящего устройства равенства температур реакционной массы и окружающей среды по ходу образования полимера.

В термостат калориметра помещали стеклянный сосуд. Реакционную ампулу закрепляли в сосуде таким образом, чтобы между их стенками оставался воздушный зазор (эта величина подбиралась предварительными опытами). Датчиком в приборе служила дифференциальная медно-константановая термопара, один спай которой помещали в реакционный сосуд, а другой, в такой же сосуд, заполненный инертной жидкостью (этилбензол), теплоемкость которой равнялась теплоемкости реакционной смеси. Медные выводы термопары соединяли с зеркальным гальванометром, в который был вмонтирован фотоэлемент. Фотоэлемент являлся частью реле, регулирующего нагрев термостата.

Начальную температуру термостата устанавливали электроконтактным термометром. Текущие значения температуры снимали по показаниям ЭПП, присоединенного через фотокомпенсационный Ф-116/1.

Заполнение реакционных ампул проводили в токе сухого аргона, а опыты в защищенных ампулах.

Выход полимера в конце процесса полимеризации определяли гравиметрическим методом. Полимеризационную смесь растворяли в бензоле, в который предварительно был добавлен раствор ингибитора, и осаждали метанолом.

Результаты и их обсуждение

Кривые изменения температуры реакционной массы в ходе полимеризации представлены на рис. 1. Автоускоренный характер кривых связан с адиабатическим подъемом температуры. С увеличением концентрации инициатора (рис. 1, а) уменьшается индукционный период τ . Величина

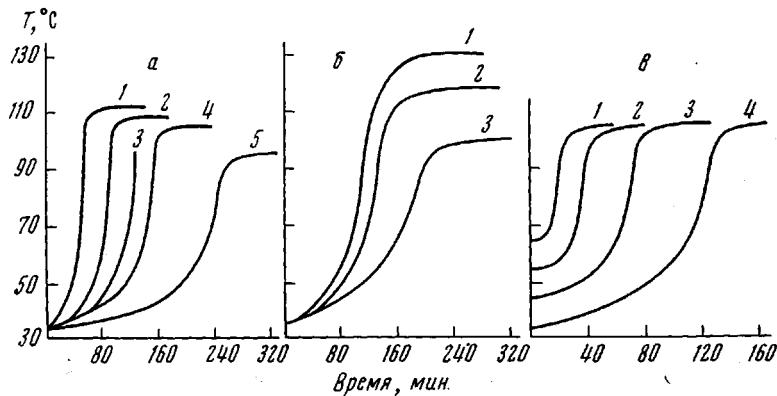


Рис. 1. Зависимость температуры реакционной системы от времени при различных начальных концентрациях ДЦПК (а), мономера M_0 (б) и начальных температурах (в):

а — $[ДЦПК] \cdot 10^3$, моль/л: 1 — 55; 2 — 22; 3 — 14; 4 — 9; 5 — 5,5; $[M]_0 = 4,68$ моль/л; $T_0 = 35^{\circ}$; б — $[M]_0$, моль/л: 1 — 7,5; 2 — 6,09; 3 — 3,28; $[I]_0 = 0,14$ моль/л; $T_0 = 35^{\circ}$; в — T_0 , °С: 1 — 65; 2 — 55; 3 — 45 и 4 — 35; $[M]_0 = 4,68$ моль/л; $[I]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$\lg \tau \cdot (T_\infty - T_0)$ (T_∞ — предельная температура реакционной смеси), вычисленная из кривых рис. 1, а, прямоугольно зависит от $\lg I_0$ (I_0 — начальная концентрация инициатора) (рис. 2), при этом угол наклона соответствует величине 0,51, что свидетельствует о половинном кинетическом порядке скорости полимеризации по ДЦПК на начальных участках реакции. Выход полимера, определяемый интервалом подъема температуры, который составляет $\sim 100^{\circ}$, с увеличением количества инициатора увеличивается. Максимальная скорость практически не зависит от концентрации инициатора.

Повышение начальной температуры полимеризации (рис. 1, в), как и следовало ожидать, из-за увеличения скорости распада инициатора, уменьшает как период индукции, так и предельную глубину превращения α , при этом T_∞ остается неизменной. Максимальная скорость полимеризации также не изменяется и достигается при одной и той же темпе-

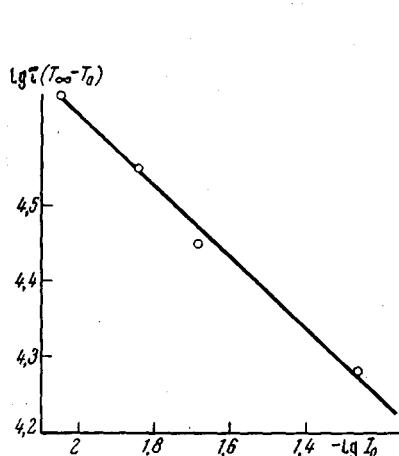


Рис. 2

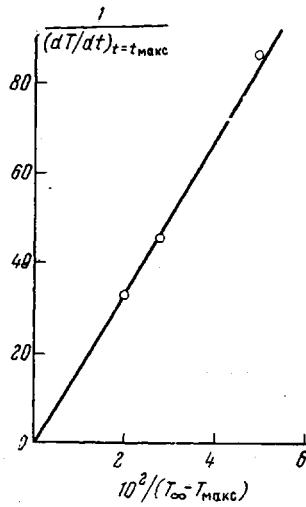


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода индукции от концентрации инициатора при $[M]_0 = 4,68$ моль/л; $T_0 = 35^\circ$

Рис. 3. Зависимость максимальной скорости от величины $T_\infty - T_{\max}$

ратуре. Из-за увеличения температурного интервала полимеризации (изменение начальной температуры) наблюдается увеличение выхода полимера

$T_0, ^\circ\text{C}$	35	45	55	65
$a, \%$	0,62	0,52	0,44	0,35

При увеличении $[M]_0$ (рис. 3) максимальная скорость полимеризации и α растут, а τ меняется слабо. Прямолинейная зависимость величины $(dT/dt)_{t=t_{\max}}^{-1}$ от $(T_\infty - T_{\max})^{-1}$, где $(dT/dt)_{t=t_{\max}}$ — максимальная скорость полимеризации, указывает на первый порядок реакции полимеризации по мономеру.

$[M]_0, \text{моль/л}$	7,5	4,68	3,28
$a, \%$	0,84	0,66	0,56

При обработке полученных экспериментальных закономерностей мы предполагали, что в интервалах адиабатического подъема температуры реакционной смеси выполняются условия применимости метода квазистационарных концентраций. Указанное допущение при используемых экспериментальных условиях является корректным. Предполагается также, что теплоемкость реакционной смеси остается постоянной по ходу образования полимера.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных полимеризацию MMA в присутствии ДЦПК в растворе ДХБ можно описать обычной схемой радикальной полимеризации MMA, учитывающей инициирование за счет распада инициатора, рост цепи и бимолекулярный обрыв цепей.

Поскольку максимальная температура разогрева полимеризационной смеси в условиях наших опытов не превышала 130° , термоинициированием можно пренебречь. При условии квазистационарности уравнения мож-

но записать в виде

$$-\frac{dM}{dt} = k_{p_0} \left(\frac{k_{i_0}}{k_{t_0}} \right)^{1/2} I^{1/2} M \exp \left(-\frac{E_p + 1/2 E_i - 1/2 E_t}{RT} \right) = \\ = k_0 I^{1/2} M \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (1)$$

где $k_0 = k_{p_0} \left(\frac{k_{i_0}}{k_{t_0}} \right)^{1/2}$ и $E = E_p + 1/2 E_i - 1/2 E_t$, M , I — текущие концентрации мономера и инициатора; k_p , k_{i_0} , k_t и E_p , E_i , E_t — предэкспоненты и энергии активации реакции роста, инициирования и обрыва цепей соответственно.

В адиабатических условиях проведения реакции текущая концентрация мономера связывается с температурой выражением [4]

$$-Q m_1 dM = (c_1 m_1 + c_2 m_2 + c_3 m_3) dT \quad (2)$$

или

$$dM/dT = -c/Q, \quad (2')$$

где $c = c_1 + c_2 \frac{m_2}{m_1} + c_3 \frac{m_3}{m_1}$, Q — тепловой эффект реакции роста цепей,

c_1 , c_2 , c_3 и m_1 , m_2 , m_3 — теплоемкости и массы мономер-полимерной смеси, растворителя и ампулы соответственно.

С учетом уравнения (2') скорость изменения температуры запишется следующим образом:

$$dT/dt = k_0 (T_\infty - T) \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) I^{1/2} \quad (3)$$

С учетом того, что концентрация инициатора зависит от температуры и времени

$$I = I_0 \exp \left[-k_{i_0} t \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) \right], \quad (4)$$

уравнение (3) можно преобразовать к следующему виду:

$$y \equiv \lg \frac{dT}{(T_\infty - T) dt} + \frac{k_{i_0} t}{4,6} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) = \lg (k_0) + \frac{1}{2} \lg I_0 - E/RT \quad (5)$$

Можно определить также максимальную скорость и период индукции процесса адиабатической полимеризации соответственно

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=t_{\max}} = \frac{k_{i_0} \exp \left(-\frac{E}{RT_{\max}} \right)}{1 - (T_\infty - T_{\max}) \frac{E}{RT_{\max}^2}} (T_\infty - T_{\max}) \quad (6)$$

и

$$\tau = \frac{I_0^{1/2}}{k_0 (T_\infty - T_0)} \exp \left(\frac{E}{RT_0} \right) \bar{T}, \quad (7)$$

где \bar{T} — минимальное приращение температуры, при котором возможно определить выход полимера. Выражение (6) находится в полном согласии с экспериментально наблюдаемым фактом отсутствия зависимости максимальной скорости полимеризации от концентрации инициатора (рис. 1, a). Полученные выражения окончательно можно переписать сле-

дующим образом:

$$\frac{1}{(dT/dt)_{t=t_{\max}}} = \frac{1}{(T_{\infty} - T_{\max}) k_{i_0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{\max}}\right)} - \frac{E}{RT_{\max}^2} \quad (6')$$

$$\lg \tau (T_{\infty} - T_0) = \lg \frac{1}{k_0} - \frac{1}{2} \lg I_0 + E/2,3RT \quad (7')$$

Зависимости (5), (6') и (7') хорошо описывают (рис. 2–5) полученные экспериментальные закономерности. По данным этих рисунков вычислены $k_0 = 80$, $k_i = 1 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$ (35°), $E = 18,4$ ккал/моль. Согласно данным монографии [6] из значений k_i можно определить $E_i = 25,5$ ккал/моль,

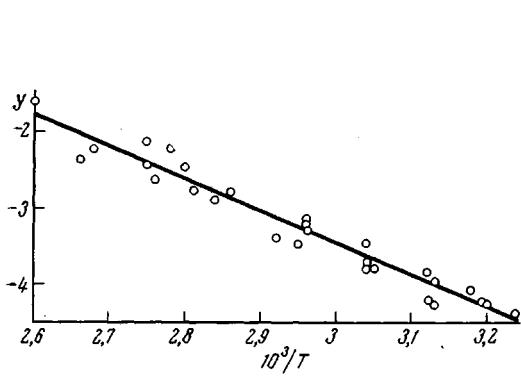


Рис. 4

Рис. 4. Прямая, вычисленная по выражению (5)

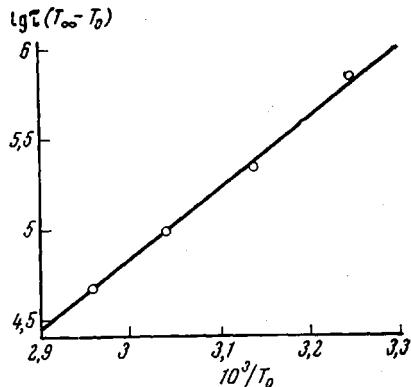


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость периода индукции от начальной температуры реакции

что хорошо согласуется с известным значением энергии активации распада ДЦПК в растворе хлорсодержащих ароматических углеводородов. Из выражения $E = E_p + 1/2E_i - 1/2E_t$ можно определить величину $E_p - 1/2E_t$, которая составляет 5,7 ккал/моль и находится в хорошем согласии с литературными данными [6, 7].

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Сордон, Trans. Faraday Soc., 44, 196, 1948.
2. Ю. М. Сивергин, Г. И. Лихтенштейн, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 6, 33, 1967.
3. R. P. King, D. Glasser, South african industr. chem., 19, 12, 1965.
4. А. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Моск. механ. ин-т, 1947, стр. 103.
5. Е. Т. Денисов, Константы скоростей гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 18.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 116.
7. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джекинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 106.