

УДК 541(64+127):547.391.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\alpha, \beta, \beta$ -  
ТРИФТОРСТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ*A. C. Тевлина, С. Л. Ахназарова, М. А. Насричдинова,  
В. В. Коршак*

Исследована кинетика процесса сополимеризации  $\alpha, \beta, \beta$ -трифторстирола с метакриловой кислотой и изучена зависимость скорости реакции от различных факторов (температуры, соотношения и концентрации исходных мономеров, концентрации инициатора). С применением метода математического планирования эксперимента получено уравнение, адекватно описывающее зависимость скорости полимеризации от указанных выше факторов. Найдены кинетические константы, имеющие следующее значение: порядок реакции по суммарной концентрации исходных мономеров равен единице, по инициатору — 0,5. Величина энергии активации равна 21,43 ккал/моль. Предэкспонентный множитель  $A_0 = 0,3253 \cdot 10^{11}$ .

В данной работе исследована кинетика процесса сополимеризации  $\alpha, \beta, \beta$ -трифторстирола (ТФС) с метакриловой кислотой (МАК) и показана зависимость скорости реакции от температуры, соотношения и концентрации мономеров, концентрации инициатора. Исследование проведено с помощью метода статистического планирования эксперимента и регрессионного анализа полученных результатов.

Цель работы — определение по ортогональному плану уравнения регрессии первого порядка, описывающего зависимость скорости реакции сополимеризации  $Y$  от различных условий проведения процесса (независимых переменных  $X$ ).

Для исследования кинетики сополимеризации был выбран дилатометрический метод.

## Экспериментальная часть

Исходные мономеры очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. 48°/20 тор;  $n_D^{20} 1,4708$ ,  $d 1,23 \text{ г}/\text{см}^3$ . Содержание F, %: найдено 36,4; вычислено 36,07. Полученные характеристики хорошо согласуются с литературными данными [1—3]. МАК, х.ч. перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 58°/30 тор,  $n_D^{20} 1,4311$ ,  $d 1,015 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Перекись бензоила (ПБ) дважды переосаждали из ацетона водой при комнатной температуре.

Совместную полимеризацию проводили в массе в присутствии инициатора ПБ, концентрация которой не превышала 0,1512 моль/л. Перед загрузкой мономеры замораживали и вакуумировали, затем в течение 30 мин. смесь в дилатометр продували очищенным аргоном. Температуру опыта поддерживали с точностью до  $\pm 0,05^\circ$ . Точность применяемой методики изучения кинетики реакции при проведении сополимеризации была проверена по воспроизводимости результатов. Определение констант скоростей реакций проводили при степени превращения до 10%.

## Результаты и их обсуждение

Уравнение для скорости сополимеризации можно записать следующим образом:

$$w = K[M_1 + M_2]^{n_1}[I]^{n_2}, \quad (1)$$

где  $[M_1]$  и  $[M_2]$  — концентрации исходных мономеров;  $[I]$  — концентрация инициатора, моль/л;  $n_1$  и  $n_2$  — порядки реакции по суммарной концентрации мономеров и инициатору соответственно;  $K$  — суммарная константа скорости реакции.

Логарифмирование уравнения (1) с учетом уравнения Аррениуса дает

$$\lg w = \lg A + n_1 \lg [M_1 + M_2] + n_2 \lg [I] - \frac{E}{R} \cdot \lg e \frac{1}{T} \quad (2)$$

( $A$  — предэкспонент;  $E$  — суммарная энергия активации) или в общем виде

$$\hat{y} = a_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + a_3 z_3, \quad (3)$$

где  $\hat{y} = \lg w$ ,  $a_0 = \lg A$ ,  $a_1 = n_1$ ,  $a_2 = n_2$ ,  $a_3 = -\frac{E}{R} \cdot \lg e$ ,

$z_1 = \lg [M_1 + M_2]$ ,  $z_2 = \lg [I]$  и  $z_3 = 1/T$ .

Постановку опытов проводили по плану, который носит название полного факторного эксперимента (ПФЭ) или плана  $2^k$  [4–6].

Данные о кинетике сополимеризации ТФС с МАК

Мольное соотношение ТФС:МАК	$T, ^\circ\text{C}$	$z_1, \text{моль/л}$	$[ПБ],$ $\text{моль/л}$	$w \text{ соп} \cdot 10^{-3}, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$	
				найдено	вычислено
9:1	60	8,08	0,0504	0,76	0,71
1:1		9,42	0,0504	0,93	0,82
1:9		11,18	0,0504	1,11	0,98
9:1		8,08	0,1512	1,29	1,22
1:1		9,42	0,1512	1,57	1,42
1:9		11,18	0,1512	1,85	1,61
9:1	70	8,08	0,0504	2,24	1,87
1:1		9,42	0,0504	2,63	2,18
1:9		11,18	0,0504	3,12	2,59
9:1		8,08	0,1512	3,89	3,24
1:1		9,42	0,1512	4,54	3,77
1:9		11,18	0,1512	5,42	5,68
9:1	80	8,08	0,0504	4,76	4,10
1:1		9,42	0,0504	5,53	4,79
1:9		11,18	0,0504	6,60	5,68
9:1		8,08	0,1512	8,17	7,11
1:1		9,42	0,1512	9,57	8,29
1:9		11,18	0,1512	11,30	9,83

Если в уравнении (3) значения переменных факторов  $z$  в натуральном масштабе заменить значениями  $x$  в безразмерном масштабе, то уравнение примет следующий вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \quad (4)$$

Для перехода из одной системы координат в другую воспользуемся формулой перехода (кодирования) [5, 6]

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad (5)$$

Координаты центра  $z_j^0$  и интервал варьирования по выбранным фактограм  $\Delta z_j$  приведены ниже.

Переменные факторы	$z_1, \text{моль/л}$	$z_2, \text{моль/л}$	$z_3, \text{град}^{-1}$
$\Delta z_j$	0,0703	0,2380	0,00008
$z_j^0$	0,9777	1,0691	0,00292

Коэффициенты  $b_0, b_1, b_2, b_3$  в уравнении (4) находили, пользуясь планом

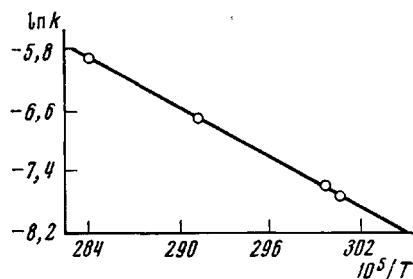
$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} \cdot y_i, \quad (6)$$

где  $N$  — число опытов в матрице планирования.

Выражение для скорости в натуральном масштабе имеет вид

$$y = b_0 + b_1 \frac{z - z_1^0}{\Delta z_1} + b_2 \frac{z - z_2^0}{\Delta z_2} + b_3 \frac{z - z_3^0}{\Delta z_3} \quad (7)$$

В соответствии с запланированными условиями реакции были получены кинетические кривые зависимости степени превращения мономеров в полимер во времени в различных условиях проведения реакции сополимеризации ТФС, МАК; соответствующие данные представлены в таблице.



Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  в реакции сополимеризации ТФС с МАК

концентрацию мономеров. Полученная по параллельным опытам ошибка воспроизводимости  $S \lg w_{\text{кон}} = 5,43 \cdot 10^{-2}$ ;  $n_1 = 1$ ;  $n_2 = 0,5$ ;  $E = 21,43 \text{ ккал/моль}$ ;  $A = 0,3253 \cdot 10^{11}$ .

Из рисунка видно, что значения констант скорости в зависимости от температуры реакции ложатся на прямую. Уравнение кинетики сополимеризации ТФС с МАК имеет вид

$$w_{\text{кон}} = 0,3253 \cdot 10^{11} \cdot [M_1 + M_2]^1 [I]^{0,5} e^{-\frac{21,43}{RT}} \quad (9)$$

Воспользовавшись свойствами ортогональности [5, 6] использованного плана эксперимента, определим среднеквадратичные ошибки полученных констант

$$S_{n_1} = \frac{Sb_1}{\Delta z_1} = 0,193 \quad (10); \quad S_{n_2} = \frac{Sb_2}{\Delta z_2} = 0,057 \quad (11)$$

Для проверки адекватности полученного уравнения формальной кинетики был поставлен дополнительный эксперимент. Результаты экспериментов и расчетов приведены в таблице.

Найденное значение критерия Фишера равно 1, 2.

Следовательно, уравнение формальной кинетики адекватно эксперименту.

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

Поступила в редакцию  
26 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Dixon, J. Organ. Chem., 21, 400, 1956.
2. Г. В. Казенникова, Т. В. Талалаева, А. В. Зимин, Т. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1063.
3. А. Ф. Докукина, И. Е. Егорова, Г. В. Казенникова, М. М. Котон, К. А. Кочешков, З. А. Смирнова, Т. В. Талалаева, Высокомолек. соед., 7, 885, 1965.
4. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе веществ, Физматгиз, 1960.
5. В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1965.
6. В. В. Кафаров, Методы кибернетики в химии и химической технологии, «Химия», 1971.