

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:547.538.141

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

*A. O. Тоноян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг,
Н. С. Ениколопян*

Изучена кинетика адиабатической полимеризации стирола. На основании экспериментальных данных определены предэкспоненты и энергии активации для эффективной константы скорости роста цепи и для константы скорости распада инициатора.

В связи с наблюдаемой в последние годы тенденцией интенсификации процессов полимеризации за счет проведения реакций в экстремальных условиях изучение кинетики полимеризации в неизотермическом режиме весьма важно как в научном, так и в практическом отношении. Однако имеется очень мало работ, касающихся исследования закономерностей радикальной полимеризации мономеров в неизотермических условиях. В работах [1–5] изучена полимеризация разных акрилатов и MMA в адиабатическом и в квазиадиабатическом режимах полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей адиабатической полимеризации стирола в растворе бензола под действием дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК).

Экспериментальная часть

Стирол очищали от ингибитора промыванием 10%-ным раствором NaOH до исчезновения желтой окраски, затем многократно промывали дистilledированной водой до нейтральной реакции, сушили над свежепрокаленным CaCl_2 и перегоняли в атмосфере сухого аргона при 25 $^{\circ}\text{м.м.}$.

Бензол несколько раз промывали конц. H_2SO_4 , затем дистilledированной водой, сушили над свежепрокаленным CaCl_2 и перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона.

ДЦПК после двукратной перекристаллизации в чистом этаноле сушили и готовили раствор определенной концентрации в бензоле. Метанол марки ч. использовали в качестве осадителя. Полимеризацию обрывали раствором α -нафтоля в бензоле. Все исходные реагенты хранили в атмосфере аргона при -78° .

Методика заполнения ампул, проведение опытов и измерение полученных результатов описаны в [5]. Выходы полимеров определяли гравиметрически; средневесовые молекулярные веса — по вязкости [6].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, кинетика образования полистирола протекает с явно выраженным автоускорением, при этом на участке периода индукции скорость полимеризации меняется слабо. Величина начальной скорости полимеризации близка к той же величине для изотермического режима проведения реакции. С глубиной превращения скорость полимеризации растет и лишь в конце процесса падает. Падение скорости обусловлено не исчерпанием мономера, что является характерным для изотермической полимеризации, а полным расходованием инициатора («выгорание» инициа-

тора). Подобный характер поведения кинетической кривой выхода полимера от времени связан с неизотермическим режимом полимеризации. При этом важным является определение истинного режима полимеризации, а именно имеет ли место частичная теплоотдача в окружающую среду, или полимеризация протекает в истинно адиабатических условиях.

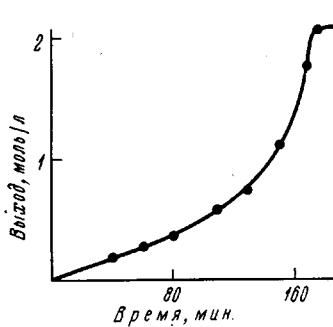


Рис. 1

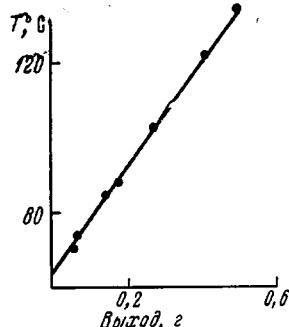


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола при $M_0=4,35$ моль/л, $I_0=0,16$ моль/л и $T_0=36^\circ$

Рис. 2. Зависимость температуры реакционной смеси от выхода полимера

При полимеризации в адиабатическом режиме температура полимеризационной массы связывается с текущей концентрацией образовавшегося полимера выражением [7]

$$dM/dT = Q/\rho C \quad (1)$$

или при постоянстве правой части

$$T - T_0 = \frac{Q}{\rho C} (M_0 - M), \quad (2)$$

где T_0 , T — начальная и текущая температура полимеризационной среды, M_0 , M — начальная и текущая концентрация мономера, Q — тепловой эффект реакции полимеризации, C — суммарная теплоемкость, ρ — плотность.

В уравнении (1) не учтены тепловые вклады реакции распада инициатора и бимолекулярной гибели растущих макрорадикалов вследствие ничтожно малой величины последних по сравнению с тепловым вкладом реакции роста цепи.

Тепловой эффект реакции полимеризации не зависит от температуры и вязкости системы, а теплоемкость в общем случае является функцией как температуры, так и вязкости полимеризационного раствора, при этом, если величина теплоемкости сильно зависит от температуры и вязкости, то зависимость (2) не выполняется. В этом случае для изучения кинетики процесса полимеризации необходимо определение зависимости теплоемкости от указанных величин.

Как видно из рис. 2, в наших условиях проведения полимеризации стирола зависимость (2) хорошо выполняется, что свидетельствует о слабой зависимости теплоемкости как от температуры, так и от вязкости среды. Выполнение зависимости (2), с другой стороны, свидетельствует о том, что полимеризация стирола протекает практически в истинно адиабатическом режиме.

Определенное из наклона прямой (рис. 2) отношение $Q/\rho C = 56$; приняв [8, 9] $Q = 17$ кал/г при $\rho = 1$, можно определить для полимеризационной смеси (стирол, полистирол, бензол, стекло) $C = 0,27$ кал/г·град, что близко к значению теплоемкости исходной реакционной смеси [10].

В работе [5] с использованием метода квазистационарных концентраций для адиабатического режима полимеризации нами были получены выражения, связывающие скорость полимеризации, максимальную скорость и период индукции от времени, текущей температуры и начальных условий проведения реакции полимеризации, соответственно равные

$$y = \lg \frac{dT}{(T_\infty - T) dt} + \frac{K_n t}{4,6} \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right) = \lg \frac{Q}{\rho C} K_n + \frac{1}{2} \lg I_0 + \frac{E}{2,3RT} \quad (3)$$

$$A = \lg \left[\frac{1}{(dT/dt)_{t=t_{\max}}} - \frac{E}{RT_{\max}^2} \right] (T_\infty - T_{\max}) = \lg \frac{1}{K_n} + \frac{E_n}{2,3RT_{\max}} \quad (4)$$

$$B = \lg \tau (T_\infty - T_0) = \lg \frac{\rho C}{Q K_n} - \frac{1}{2} \lg I_0 + \frac{E}{2,3RT} \quad (5)$$

Поскольку начальная скорость полимеризации отличается от нуля (рис. 1), к зависимостям (3), (4), (5) следует добавить выражение для начальной скорости полимеризации

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=t_0} = \frac{Q}{\rho C} K_n (T_\infty - T_0) \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) I_0^{1/2}, \quad (6)$$

где dT/dt , $(dT/dt)_{t=t_0}$, $(dT/dt)_{t=t_{\max}}$ — текущие, начальная и максимальная скорость полимеризации соответственно, T_∞ — предельная температура полимеризационной массы, I_0 — начальная концентрация инициатора, τ — период индукции, K_n , E_n — предэкспонент и энергия активации реакции распада инициатора и $K_n = K_p \left(\frac{K_n}{K_0}\right)^{1/2}$, $E = E_p + 1/2(E_n - E_0)$ — эффективные значения предэкспоненты и энергии активации процесса полимеризации соответственно.

Использование выражений (3) — (6) дает возможность определить K_n , E_n , E и $E_p - 1/2E_0$.

Полимеризацию стирола проводили при разных начальных концентрациях инициатора, мономера и при разных начальных температурах. Кинетические кривые изменения температуры реакционной массы в ходе полимеризации при варьировании начальных условий представлены на рис. 3.

Увеличение концентрации инициатора приводит к увеличению начальной скорости полимеризации и к уменьшению периода индукции. Максимальная скорость полимеризации, определенная по наклону касательных, проведенных в точках перегиба кинетических кривых, слабо зависит от начальной концентрации инициатора. Как видно из выражения (4), это связано с тем, что при половинном порядке реакции распада инициатора максимальная скорость в явной форме не зависит от I_0 . Эта зависимость входит через предельную температуру полимеризации T_∞ , которая сильно зависит от I_0 лишь при малых концентрациях. При больших значениях I_0 , как видно из кинетических кривых (рис. 3), конечная температура и выход полимера слабо зависят от I_0 , чем и обусловлена слабая зависимость максимальной скорости полимеризации от I_0 .

Значения величин $\lg \frac{(dT/dt)_{t=t_0}}{T - T_0}$ и $\lg \tau (T_\infty - T_0)$, вычисленные из кинетических кривых (рис. 3, a) по уравнениям (5) и (6), прямолинейно зависят (рис. 4) от $\lg I_0$, при этом угол наклона прямых соответствует 0,5 и 0,48, что свидетельствует о половинном порядке реакции полимеризации по инициатору.

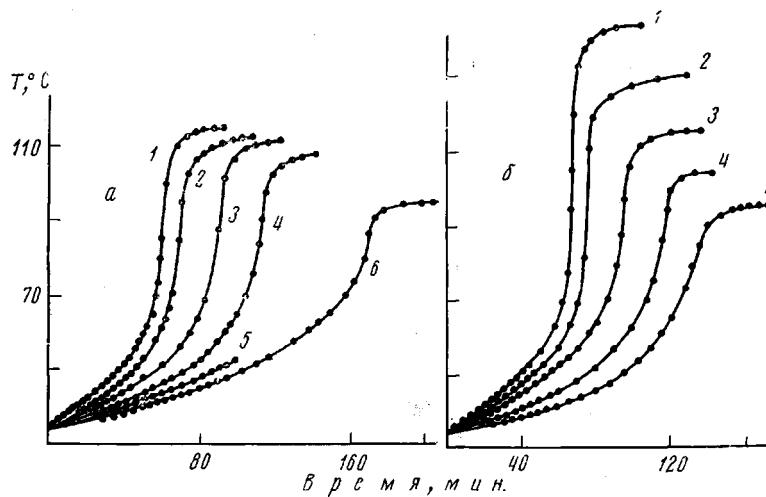
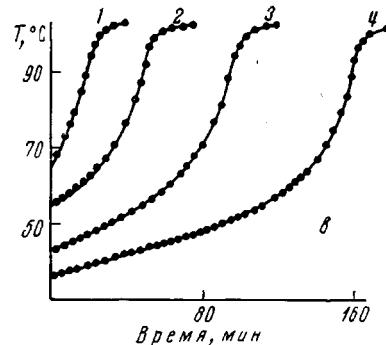


Рис. 3. Кинетические кривые изменения температуры от времени:

а: $M_0=4,35 \text{ моль/л}$, $I_0, \text{ моль/л}$: 1 — 0,99; 2 — 0,88; 3 — 0,44; 4 — 0,22; 5 — 0,11; 6 — 0,055; б: $I_0=0,188 \text{ моль/л}$, $M_0, \text{ моль/л}$: 1 — 7,18; 2 — 6,53; 3 — 5,22; 4 — 4,35; 5 — 2,17; в: $M_0=4,35 \text{ моль/л}$, $I_0=0,16 \text{ моль/л}$ (при разных начальных температурах)



Выход полистирола увеличивается с повышением конечной температуры полимеризационной смеси. Выход полистирола и значения молекулярных весов при разных исходных концентрациях инициатора и при $M_0=4,35 \text{ моль/л}$, $T_0=35^\circ$ приведены ниже.

$I_0, \text{ моль/л}$	0,99	0,88	0,44	0,22	0,055
Выход полистирола, моль/л	2,7	2,52	2,52	2,36	2,13
M	700	700	800	1300	3000

Средневесовые молекулярные веса, определенные в конце процесса полимеризации, весьма незначительно понижаются при увеличении I_0 , что также, в отличие от изотермического режима полимеризации, является специфичным для адиабатической полимеризации и связано с тем, что, с одной стороны, увеличение концентрации инициатора приводит к увеличению выхода полимера, а с другой стороны — к увеличению концентрации растущих макрорадикалов.

Увеличение M_0 приводит к расширению интервала адиабатического подъема температуры (рис. 3, б), при этом, в соответствии с выражением (1), наблюдается прямолинейная зависимость $T_\infty - T_0$ от выхода полимера. Величина теплопемкости, определенная из зависимости (2) (рис. 5), соответствует 0,27 $\text{кал/г}\cdot\text{град}$, что хорошо согласуется с той же величиной, определенной по ходу образования полистирола. Как и следовало ожидать, увеличение M_0 приводит к уменьшению периода индукции и к увеличению как максимальной скорости полимеризации, так и выхода образовавшегося полистирола. Выход полистирола и молекулярные веса при варировании

исходной концентрации стирола приведены ниже.

M_0 , моль/л	7,18	6,53	5,22	4,35	3,48	2,17
Выход полистирола, моль/л	3,5	3,06	2,55	2,1	9,05	1,03
M	3200	3000	2300	2000	1800	1300

Как видно из рис. 6, зависимости (4), (6) хорошо описывают кинетические кривые, при этом прямолинейная зависимость величин $(dT/dt)^{-1}$, $(dT/dt)_{t=t_0}$ от $(T_\infty - T_{\max})^{-1}$ и $(T_\infty - T_0)$ указывает на первый порядок реак-

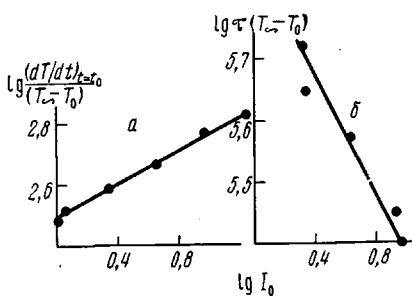


Рис. 4

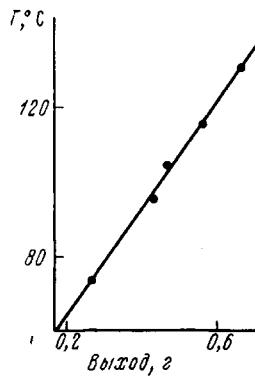


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость начальной скорости (а) и периода индукции (б) от I_0

Рис. 5. Прямая, полученная по зависимости (2)

ции полимеризации по мономеру. Увеличение M_0 приводит к повышению молекулярного веса образовавшегося полистирола.

Повышение начальной температуры (рис. 3, в) увеличивает начальные скорости полимеризации, уменьшает период индукции и предельную глубину превращения, при этом максимальная скорость полимеризации и предельная температура реакции остаются неизменными.

Рис. 6. Зависимость начальной (а) и максимальной (б) скорости полимеризации от величин $T_\infty - T_0$ и $(T_\infty - T_{\max})^{-1}$

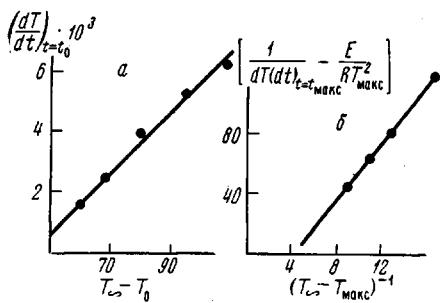


Рис. 6

Рис. 7. Зависимость максимальной

$$\lg \left[\frac{1}{(dT/dt)_{t=t_{\max}}} - \frac{E}{RT_{\max}^2} \right] (T_\infty - T_{\max})$$

$$(A) (a) \text{ и начальной } \lg \left[\frac{dT/dt_0}{T_\infty - T_0} \right] (B) (b)$$

скорости полимеризации от температуры

Рис. 8. Зависимость температурного интервала от выхода полимера (а) и периода индукции от температуры (б)

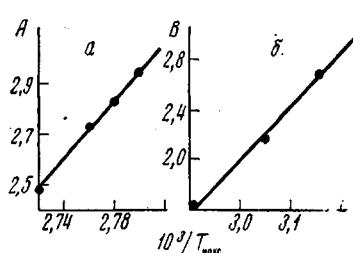


Рис. 7

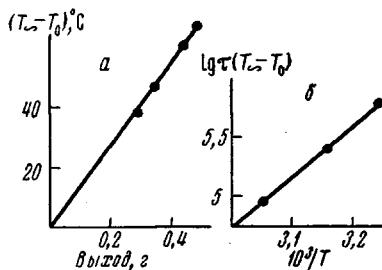


Рис. 8

Согласно выражению (4), максимальная скорость полимеризации не зависит от начальной температуры и достигается при одной и той же температуре, чем и объясняется независимость конечной температуры полимеризации от начального значения температуры проведения опытов.

Повышение начальной температуры реакционной смеси приводит к уменьшению как периода индукции, так и интервала адиабатического подъема температуры, вследствие чего и падает предельная глубина превращения. Выход полистирола и значения M при разных начальных температурах при $I_0=0,16$ моль/л и $M_0=4,35$ моль/л приведены ниже.

$T_0, ^\circ\text{C}$	36	43	55	65
Выход полистирола, моль/л	2,1	1,95	1,5	1,25
M	2000	1800	1400	1100

Как видно (рис. 7, а, б и 8, б), выражениями (4), (5), (6) хорошо описываются кинетические кривые, полученные при разных начальных температурах. По зависимости $T_\infty - T_0$ от выхода полистирола (рис. 8, а) также найдено значение теплопроводности ($0,27 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$), которое хорошо совпадает с ранее определенными значениями.

Как показано выше, молекулярные веса образовавшегося полистирола с повышением начальной температуры полимеризации падают, что связано с уменьшением выхода полистирола.

Кинетические кривые изменения температуры от времени (рис. 9), полученные при разных начальных условиях, хорошо описываются также и выражением (3).

По зависимостям (3) — (6) (рис. 4, 6, 7, 9) по методу наименьших квадратов оценены предэкспоненты и энергии активации для эффективной константы скорости роста цепи и распада инициатора равные соответственно

$$K_p = K_p (K_u / K_0)^{1/2} = (3,5 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}\text{сек}$$

$$E_{\text{ак}} = E_p + 1/2(E_u - E_0) = 19,4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$$

$$K_u = (10 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}, E_u = 26 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$$

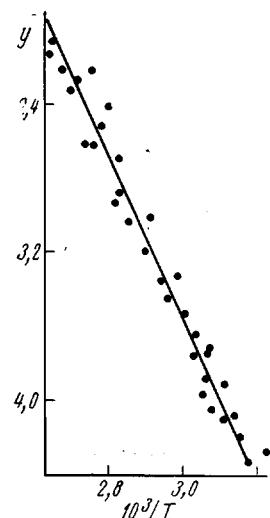


Рис. 9. Прямая, полученная по выражению (3)

определить величину $E_p - 1/2E_0$, которая составляет $6,4 \text{ ккал/моль}$. Вычисленные значения предэкспонент и энергии активации протекающих реакций находятся в хорошем согласии с данными [9, 11, 12].
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. М. Сивергин, Г. И. Лихтенштейн, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 6, 33, 1967.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королов. Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
- Э. И. Максимов, Докл. АН СССР, 191, 1091, 1970.
- Г. И. Лихтенштейн, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Ж. теор. и эксперим. химии, 1, 690, 1965.
- А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А15, 1847, 1973.
- С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 323.
- А. Б. Зельдович, В. В. Водский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Изд. Моск. мех. ин-та, 1947.
- К. Айви, Химия и технол. полимеров, 1963, № 3, 52.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
- В. И. Перељман, Краткий справочник химика, Госиздат, 1955.
- Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 18.
- К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 106.