

УДК 541.64:547.322

## К ВОПРОСУ УСКОРЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ (СУСПЕНЗИИ) НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ

*В. А. Попов, Е. П. Шварев, Ю. А. Зверева,  
Е. И. Пеньков, Г. П. Гладышев*

На основе экспериментальных данных по влиянию слабых ингибиторов на характер кинетических кривых сделано предположение, что причиной резкого ускорения супензионной (блочной) полимеризации винилхлорида на глубоких стадиях является не только нарушение изотермичности процесса, как принято считать, но и возрастание вязкости полимерной фазы.

Полимеризация винилхлорида (ВХ) в массе (супензии) протекает с нарастающей скоростью практически с самого начала процесса, причем максимальное ускорение наблюдается на глубоких стадиях по достижении ~60%-ного превращения мономера [1, 2]. Типичная дифференциальная кривая кинетики супензионной полимеризации ВХ, снятая термометрическим методом, представлена на рисунке (кривая 1).

Если ускорение на начальных стадиях, как установлено многочисленными исследованиями [3, 4], обусловлено выделением конденсированной полимерной фазы, то причина резкого повышения скорости в конце процесса в настоящее время не выяснена. По мнению некоторых авторов [2, 4], ускорение на глубоких стадиях может быть связано с нарушением изотермичности процесса в связи с ухудшением условий теплоотвода.

Однако теория «теплового взрыва» не может объяснить некоторые экспериментальные данные, в частности влияние слабых ингибиторов, а также передатчиков цепи [2] на полимеризацию ВХ в массе (супензии).

Как видно из рисунка, ингибирующая активность этих соединений возрастает на глубоких конверсиях, что выражается в снижении или полном подавлении ускорения («теплового пика») в конце процесса. Аналогичные кинетические зависимости получены при использовании хлористого аллила, ионола, дифенилолпропана.

Если эффект ингибирования выразить в простейшем случае как [5]

$$v/v_{\text{инр}} = k_z[z]/k_0 v_{\text{инр}}^{\eta_2} v_{\text{инр}}^{\eta_1}, \quad (1)$$

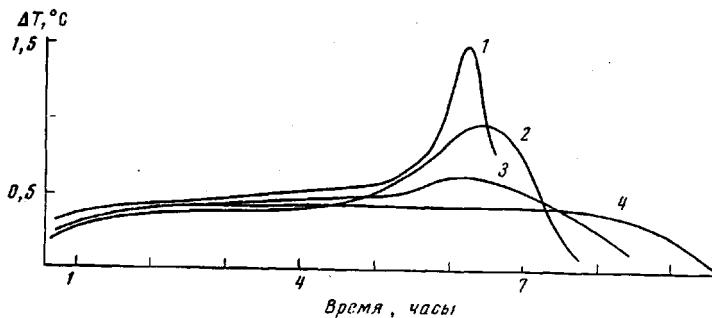
то, учитя зависимость  $k_z$ ,  $k_0$  и  $v_{\text{инр}}$  от температуры, после преобразований уравнения (1) получим при вещественном инициировании

$$v/v_{\text{инр}} = K \exp[(1/2E_0 + 1/2E_{\text{рас}} - E_z)/RT], \quad (2)$$

где  $v$  — скорость полимеризации в отсутствие ингибитора;  $v_{\text{инр}}$  — скорость ингибированной полимеризации при условии, что реакцией квадратичного обрыва макрорадикалов можно пренебречь;  $[z]$  — концентрация ингибитора;  $k_z$  и  $k_0$  — константы скоростей обрыва макрорадикалов при взаимодействии с ингибитором и друг с другом;  $v_{\text{инр}}$  — скорость инициирования;  $K$  — постоянная для данных условий опыта;  $E_{\text{рас}}$ ,  $E_0$  и  $E_z$  — энергии активации реакций распада инициатора и обрыва макрорадикалов при взаимодействии друг с другом и с ингибитором соответственно.

Величина  $E_z$  в зависимости от химического строения ингибитора и радикала изменяется в широких пределах, но обычно не превышает 17–18 ккал/моль [6, 7]. При полимеризации в вязких средах в присутствии перекисных или азоинициаторов обычно величина  $\frac{1}{2}E_0 + \frac{1}{2}E_{pac} \geq 20$  ккал/моль [5]. Отсюда  $\frac{1}{2}E_0 + \frac{1}{2}E_{pac} > E_z$ , и с ростом температуры эффективность ингибирования должна падать.

Так как при сусpenзионной полимеризации ВХ эффект ингибирования усиливается на глубоких стадиях, то этим самым опровергается мнение о



Термометрические кривые кинетики суспензионной полимеризации ВХ в отсутствие слабого ингибитора (1) и в присутствии 0,015% от ВХ *n*-метоксифенола (2), 0,5% от ВХ аллилового спирта (3) и 0,1% от ВХ гидрохинона (4)

тому, что резкое ускорение в конце процесса может быть обусловлено только нарушением изотермичности и повышением температуры.

Ранее было показано [5, 8], что специфичность действия слабых ингибиторов связана с усилением их активности при полимеризации в вязких средах вследствие диффузионных ограничений реакции взаимного обрыва макрорадикалов. Возрастание роли реакции обрыва на слабом ингибиторе позволяет в значительной мере снижать гель-эффект при блочной гомогенной полимеризации.

Аналогично этому на основе полученных данных по влиянию слабых ингибиторов и передатчиков цепи на скорость полимеризации ВХ в массе (сuspензии) можно полагать, что резкое ускорение процесса на глубоких стадиях связано с изменением вязкости полимерной фазы. Согласно современным представлениям, полимеризацию ВХ в массе можно описать на основе двухфазной модели [3, 4, 8–10]. Поскольку ВХ является плохим растворителем для своего полимера, то в ходе процесса происходит разделение реакционной системы на две фазы: жидкую, представляющую собой разбавленный раствор полимера в мономере, и твердую – концентрированный раствор мономера в полимере. Процесс полимеризации протекает в каждой из фаз, но с разными скоростями, так как фазы отличаются по составу и, следовательно, по вязкости. Существенно, что уже при небольших конверсиях процесс полностью определяется обрывом макрорадикалов в полимерных частицах. Состав каждой из фаз сохраняется постоянным вплоть до глубоких конверсий, так как расход мономера в полимерной фазе постоянно восполняется диффузией его из жидкой фазы. Отсюда следует, что константы скоростей элементарных реакций в каждой из фаз остаются неизменными в широкой области конверсий. Однако с ростом конверсии объем жидкой фазы уменьшается, а полимерной – увеличивается, и при определенной степени превращения (по некоторым данным, выше 70% [9]) мономерная фаза исчезает и образуется гомогенная полимерно-мономерная система, для которой характерны закономерности глубокой полимеризации.

Исходя из этих представлений о механизме блочной (суспензионной) полимеризации ВХ и экспериментальных данных по влиянию слабых ингибиторов, можно сделать заключение о повышении вязкости полимерной

фазы на глубоких конверсиях. Последнее может быть связано с изменением ее состава. С повышением вязкости уменьшается константа скорости взаимного обрыва макрорадикалов, чем и обусловлено резкое ускорение процесса. Этот эффект аналогичен гель-эффекту при гомогенной полимеризации. Отсюда становится понятным снижение или полное подавление самоускорения в конце процесса в присутствии слабых ингибиторов, так как с ростом вязкости роль обрыва растущих цепей на ингибиторе резко возрастает.

Суспензионную полимеризацию ВХ проводили при 53° на установке, описанной в работе [2]. Скорость полимеризации характеризовали скоростью тепловыделения в ходе процесса по разности температур хладоагента на входе и выходе из рубашки реактора  $\Delta T$  [2]. Соотношение мономерной и водной фаз составляло 1:2. В качестве инициатора и защитного коллоида использовали соответственно перекись лаурила (0,4% от ВХ) и метокап-65 (0,03% от воды).

В качестве слабых ингибиторов (марки ч.) применяли гидрохинон, ионол, аллиловый спирт, хлористый аллил, *n*-метоксифенол и дифенилолпропан, подвергнутые дополнительной очистке. Гидрохинон сублимировали, т. пл. 170°; аллиловый спирт перегоняли, т. кип. 95°,  $n_D^{20}$  1,4135; хлористый аллил перегоняли, т. кип. 44°,  $n_D^{20}$  1,4150; дифенилолпропан перекристаллизовывали из толуола, т. пл. 155°; ионол и *n*-метоксифенол перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 70 и 53° соответственно.

Поступила в редакцию  
15 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. R. Meeks, Polymer Engng Sci., 9, 141, 1969.
2. Ю. А. Зверева, И. Б. Котляр, Н. Н. Ольнев, А. И. Кириллов, В. И. Томашук, Пласт. массы, 1969, № 2, 5.
3. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Успехи химии, 42, 273, 1973.
4. С. И. Кучанов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., A15, 2393, 1973.
5. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», 1968.
6. Х. С. Барадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
7. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
8. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
9. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki, E. Sund, Pure Appl. Chem., 26, 121, 1971.
10. G. Talamini, J. Polymer Sci., 4, A-2, 535, 1966.