

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 2

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+127)

#### РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко

Предложен метод расчета кинетических параметров инициирования радикальной полимеризации, позволяющий по начальной стадии предсказать дальнейший ход процесса. Применимость метода подтверждена на примере расчета  $\lambda$  и  $f$  для полимеризации стирола, инициированной ДАК, при этом показана применимость метода для случая полимеризации, сопровождающейся гель-эффектом. Метод использован для расчета  $\lambda$  и  $f$  и нового инициатора – азо-бис-изобутирогидразида.

Условия проведения процесса радикальной полимеризации и свойства получаемых полимеров во многом зависят от параметров инициирования: константы скорости распада  $\lambda$  и эффективности инициирования  $f$  [1]. Определение этих параметров по кинетике полимеризации проводят в основном двумя методами [2–4], которые не лишены существенных недостатков. Расчет по формуле (1) методом «проб и ошибок» [2] для получения достаточно точных результатов требует весьма длительной обработки экспериментальных данных. Графическое решение уравнения (2) позволяет при постоянстве  $k_p/k_o^{1/2}$  непосредственно из опытных данных получить значения  $\lambda$  и  $f$  [3, 4]. Однако этот метод, удобный для расчета параметров быстро распадающихся инициаторов, требует длительных (до нескольких суток) экспериментов в случае медленного распада.

$$[M]_t = [M]_0 \exp[-\alpha(1 - e^{-\frac{\lambda t}{2}})], \quad (1)$$

$$\ln \ln \frac{[M]_t}{[M]_\infty} = \ln \alpha - \frac{\lambda t}{2}, \quad (2)$$

где  $\alpha = 2k_p(2f[I]_0)^{1/2}/(k_o\lambda)^{1/2}$ ,  $M_0$ ,  $M_t$ ,  $M_\infty$  – концентрация мономера в начальный момент времени, ко времени  $t$  и при полном исчерпании инициатора соответственно. Решение уравнения (1) относительно одного из неизвестных параметров ( $\alpha$  или  $\lambda$ ) позволит значительно сократить время проведения эксперимента и обработки результатов. Из уравнения (1) выражим время  $t_1$ , необходимое для достижения концентрации мономера  $[M]_1$

$$t_1 = \frac{-2}{\lambda} \ln \left[ \frac{1}{\alpha} \ln \frac{[M]_1}{[M]_0} + 1 \right] \quad (3)$$

Соответствующее выражение можно получить для  $t_2 = 2t_1$ ; решая систему уравнений относительно  $\alpha$ , получим

$$\alpha = \frac{\ln^2 \frac{[M]_1}{[M]_0}}{\ln \frac{[M]_2}{[M]_0} - 2 \ln \frac{[M]_1}{[M]_0}} \quad (4)$$

Зная  $\alpha$ , можно рассчитать  $[M]_\infty$ , не проводя полимеризации до полного исчерпания инициатора

$$M_\infty = M_0 e^{-\alpha} \quad (5)$$

Далее расчет проводится по уравнению (2). Предлагаемый метод расчета был использован для определения кинетических параметров нового инициатора – азо-бис-изобутирогидразида [5] (табл. 1). Как видно, наблюдается хорошая сходимость значений

констант, рассчитанных по уравнению (2) и предлагаемым методом. Этим же методом обработаны данные работы [4] по полимеризации стирола в массе, инициированной ДАК, и также получена хорошая сходимость результатов (табл. 2). При этом следует отметить, что и в случае гель-эффекта (опыт 4, 2), по начальной стадии можно получить удовлетворительные результаты.

Таблица 1  
Олигомеризация изопрена, инициированная азо-бис-изобутирогидразидом  
(95°, растворитель — метанол)

[M] <sub>0</sub> моль/л	[I] <sub>0</sub>	Рассчитано по уравнению (2)			Рассчитано по уравнениям (4), (5) и (2)		
		Δ[M], %	λ · 10 <sup>4</sup> , сек <sup>-1</sup>	f	Δ[M], %	λ · 10 <sup>4</sup> , сек <sup>-1</sup>	f
3	0,05	52,2	0,46	0,79	54,2	0,42	0,81
3	0,05	49,0	0,48	0,69	50,7	0,46	0,72
3	0,02	36,2	0,45	0,71	35,8	0,46	0,73
5	0,01	25,7	0,40	0,51	25,3	0,41	0,52

Таблица 2  
Полимеризация стирола в массе, инициированная ДАК

Опыт, №	T, °C	[I] <sub>0</sub> , моль/л	Δ[M], %	λ · 10 <sup>4</sup> , сек <sup>-1</sup>	f	Δ[M], % **	λ · 10 <sup>4</sup> **, сек <sup>-1</sup>	f **
1	60	0,0214	95	0,12 *	0,71 *	86	0,15	0,64
2	70	0,0216	95	0,45 *	0,71 *	75	0,51	0,65
3	90	0,0210	63	5,08	0,71	60	5,16	0,61
4	100	0,0337	56	18,0	0,76	55	17,3	0,69
5	100	0,0093	31	18,0	0,61	30	16,0	0,51

\* Рассчитано авторами [4] по уравнению Аррениуса по результатам опытов 3—5. \*\* Рассчитано нами.

Таким образом, предлагаемый способ обработки кинетических данных позволяет по начальной стадии полимеризации рассчитать дальнейший ход процесса. На основании теоретически полученных значений предельной конверсии мономера возможен расчет кинетических констант инициирования полимеризации по методу Тобольского, не проводя при этом процесс до полного исчерпания инициатора, что особенно важно в случае медленно распадающихся инициаторов или при наличии гель-эффекта.

При исследовании олигомеризации изопрена использовали, дилатометрическую методику [6]. Азо-бис-изобутирогидразид получали по методике [7] и перекристаллизовывали из метанола т. пл. 162—164°; изопрен — технический продукт с содержанием основного вещества 99% очищали от ингибитора двукратной перегонкой в вакууме.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова, Высокомолек. соед., A14, 1273, 1972.
- С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1962, стр. 603.
- A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5927, 1958.
- A. V. Tobolsky, C. Rogers, R. Brickman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1277, 1960.
- Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова, Докл. АН СССР, 214, 569, 1974.
- Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 244.
- Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Авт. свид. 389082, 1973; Бюлл. изобретений., 1973, № 22.