

УДК 541.(64+127)

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕОКИНЕТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ю. С. Черкинский

Показана возможность сопоставления удельной вязкости и уравнений кинетики химической реакции. Предложено с помощью реометрического метода рассчитывать кинетику деполимеризационных и полимеризационных процессов. Получены новые уравнения для расчета порядка реохимического процесса и химической реакции, а также величин их энергий активации.

Современная метрология химической кинетики включает как классические методы химического анализа, так и дилатометрию, спектроскопию и некоторые другие [1–3]. Одной из важнейших характеристик полимерных систем является вязкость [4–8]. Но обычно химизм полимеризационных процессов и реологические свойства системы рассматривают обособленно или сопоставляют качественно.

Привлечение реометрии к изучению химических процессов в содержащих полимер системах с изменяющейся вязкостью представляет весьма сложную проблему. Вместе с тем уже сегодня для решения определенных практических и исследовательских задач становятся все более необходимыми экспериментально обоснованные попытки прямого сопоставления кинетики реакций полимеризации и деполимеризации, с одной стороны, и реологической характеристики реакционной системы — с другой, с целью получения простейших зависимостей.

Анализируемая модельная система. В работе рассматривается гомогенный раствор одноагрегатного полимера [9], деполимеризующегося для конкретности по реакции



хотя общность излагаемых ниже суждений не изменится и при анализе реакции, обратной (I), т. е. полимеризации.

Этот раствор, занимающий при температуре T объем V , в момент времени t_0 можно представить в виде следующей модельной системы: в растворителе объем молекулы которого v_p равномерно распределено m макромолекул, объем (включая неизменно принадлежащее молекуле окружение — некоторую сольватную оболочку) каждой из которых v . Примем $v \gg v_p$, а $m = \text{const}$. Поскольку рассматривается процесс деполимеризации, к некоторому времени t_1 объем макромолекулы будет не v , а v_1 , причем $v_1 < v$ и $v_1 \gg v_p$; объем отделившейся мономерной частицы $v_2 = v - v_1$.

Далее обсудим следующий специальный случай: в процессе деполимеризации конфигурация и конформация макромолекулы не изменяются, образующиеся, согласно реакции (I), частицы имеют $v_2 \sim v_p$, а концентрация полимера настолько мала, что, несмотря на некоторое увеличение числа частиц малого размера, будет достаточно справедливым условие $m = \text{const}$.

Сопоставление уравнений кинетики химической реакции и вязкого течения. Изменение во времени объема макромолекулы v в модельной реак-

ционной системе или, что то же самое, объемной доли $\varphi = mv/V$ полимера свидетельствует о том, что имеет место химическая реакция (I).

Если это химический процесс первого порядка (обозначим $\Pi_0=1$) по полимеру, то можно записать

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = -k_{1c}\varphi, \quad (1)$$

где k_{1c} — константа скорости химической реакции первого порядка; φ — объемная (или, при известном пересчете, весовая, мольная и т. п.) концентрация.

Измеряя изменение реакционной массы или объема полимера в системе прямым или косвенным путем, можно, используя уравнение (1), определить k_{1c} . Вместе с тем для рассматриваемой системы возможно определить k_{1c} реологическим методом, путем измерения вязкости системы η . Действительно, зная вид функции $\varphi=\varphi(\eta)$, из уравнения (1) нетрудно получить

$$\frac{d[\varphi(\eta)]}{d\tau} = k_{1c}[\varphi(\eta)] \quad (1a)$$

Простейшее решение уравнения (1a) будет иметь место в том случае, если рассматриваемая система подчиняется формуле Эйнштейна [10]

$$\eta_{уд} = k\varphi; \quad \eta_{уд} = \eta/\eta_0 - 1, \quad (2)$$

где k — константа (для сферических частиц из [11] $k=2,5$; для частиц другой формы, например нитевидных, согласно [4], эта величина будет иной); η — вязкость системы и η_0 — вязкость растворителя.

Сопоставляя уравнения (1) и (2), получаем специальное уравнение кинетики химической реакции, а именно полимеризации или деполимеризации, записанное с использованием реологического параметра — удельной вязкости или сокращенно реохимическое уравнение первого порядка ($\Pi_{RC}=1$)

$$\frac{d\eta_{уд}}{d\tau} = -k_{1RC}\eta_{уд}, \quad (3)$$

где k_{1RC} — реоконстанта скорости реакции первого порядка.

В данном случае $k_{1RC}=k_{1c}$, а знак минус указывает на то, что происходит деполимеризация, и удельная вязкость системы (при $T=\text{const}$) падает.

Сопоставление уравнений (1) и (2) с целью получения реохимического уравнения возможно, ибо анализируемая система является гомогенной, к которой приложимы эмпирические законы классической химической кинетики. Наряду с этим концентрация полимера (дисперсной фазы) невелика, в силу чего справедливо использовать и формулу (2).

Здесь следует отметить, что уравнение (2) действительно не может использоваться для изучения полимерных систем, как указано в [5], но только в том случае, когда при $\varphi_1=\varphi_2=\dots=\varphi_i$ (φ_i — объемная доля всех взвешенных частиц — мономерных и с любой степенью полимеризации в i -системе) имеет место $\eta_{уд,1} \neq \eta_{уд,2} \neq \dots \neq \eta_{уд,i}$. Это обусловлено тем, что $m_1 \neq m_2 \neq \dots \neq m_i$, ибо при таком подсчете $m_i \neq \text{const}$. Для рассматриваемой же системы $m_1=m_2=\dots=m_i$, и каждому φ_i (в процессе деполимеризации $\varphi_1 > \varphi_2 > \dots > \varphi_i$) можно поставить в соответствие лишь одно $\eta_{уд,i}$ согласно уравнению (2) или в общем случае согласно (1a).

Подобно реохимическому уравнению первого порядка (3) можно записать эмпирические уравнения нулевого, второго, третьего и более высоких порядков. Если экспериментальные данные будут соответствовать одному из этих уравнений и в координатах $\eta_{уд}-\tau$, $\ln \eta_{уд}-\tau$, $1/\eta_{уд}-\tau$, $1/\eta_{уд}^2-\tau$ и т. д. для функции $\eta_{уд}(\tau)$ будет получена прямая линия, то это позволит предполагать наличие в деполимеризующейся (полимеризую-

щейся) системе эмпирической реокинетической зависимости нулевого, первого, второго, третьего и т. д. порядков соответственно и характеризовать процесс соответствующими условными реоконстантами, подобно тому, как это делается в классической химической кинетике.

Экспериментальное подтверждение возможности использования реокинетических эмпирических зависимостей. 1. Полимеризацию * 0,15%-ного водного раствора метакрилата аммония осуществляли в присутствии сульфатперсульфатной инициирующей системы при 20, 30 и 40°. Вязкость системы η (пузы) измеряли на вискозиметре.

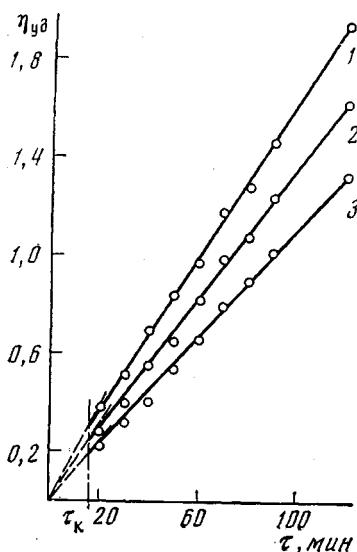


Рис. 1

Рис. 1. Реокинетика полимеризации раствора метакрилата аммония при 20 (1), 30 (2) и 40° (3)

Рис. 2. Реокинетика деполимеризации раствора склеропротеина при 60 (1), 70 (2) и 90° (3)

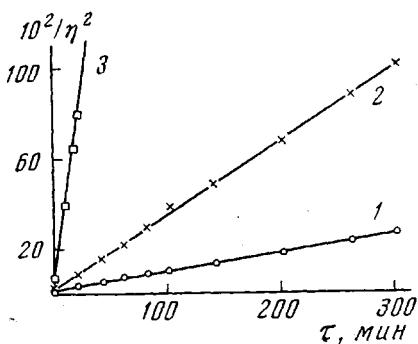


Рис. 2

ре типа Оствальда. Одновременно эту же реакцию изучали с целью определения химических констант ее скорости и было определено, что порядок реакции $P_c=1$.

Эмпирическое уравнение Аррениуса для химической реакции, происходящей при температуре T

$$k_{pc} = S_c \exp(-E_c/RT), \quad (4)$$

где k_{pc} – константа скорости химической реакции П-го порядка; S_c – предэкспоненциальный (химический) множитель; E_c – энергия активации химической реакции, в этом случае по опытным данным имеет вид

$$k_{pc} = 40,5 \exp(-2100/RT) \text{ сек}^{-1} \quad (4a)$$

Для реокинетического процесса прямолинейная зависимость была получена (рис. 1) в координатах $\tau-\eta_{уд}$. Это, в соответствии с изложенным выше, свидетельствует о том, что порядок этого процесса $P_{rc}=0$.

Согласно активационной теории [10, 12], рассматривающей течение при температуре T (при отсутствии аномалий вязкости) как кинетический процесс, имеет место зависимость

$$\eta = S_R \exp(E_R/RT), \quad (5)$$

где S_R – предэкспоненциальный (реологический) множитель; E_R – энергия активации вязкого течения. Для полиметакрилата аммония, полученного в результате указанного выше эксперимента, справедливо соотношение

$$\eta = 9,5 \cdot 10^{-6} \exp(5400/RT) \text{ пуз} \quad (5a)$$

2. Гидролитическую деполимеризацию ** 20%-ного водного раствора склеропротеина азотной кислотой проводили при 60, 70, 80 и 90°. Линейный график изменения вязкости, измеряемый на вискозиметре Гепплера, был получен в координатах $1/\eta_{уд}^2-\tau$ (рис. 2), что позволило предположить наличие реокинетического процесса третьего порядка ($P_{rc}=3$), в то время как по литературным данным [12] обычно процесс гидролиза – это химический процесс второго порядка. Для исходного рас-

* В экспериментальных исследованиях принимала участие Л. Л. Кадешвили.

** В экспериментальных исследованиях принимали участие Г. Ф. Слипченко и Р. С. Шебеко.

твора склеропротеина, согласно уравнения (5)

$$\eta = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(5200/RT) \text{ сек} \quad (56)$$

3. Гидролиз дифенилдихлорсилана влажным воздухом. Авторы работы [13], в которой контролировался как химический процесс (по изменению кислотного числа), так и вязкость *, отмечали, что относительная вязкость продуктов гидролиза значительно увеличивается в первые 40–50 час. Реохимическая (химическая кинетическая) трактовка процесса (рис. 3) подтверждает и уточняет это положение: реохи-

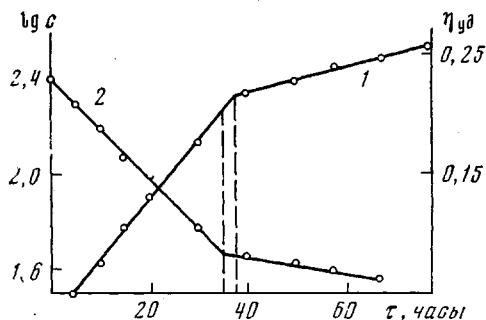


Рис. 3

Рис. 3. Влияние продолжительности продувания влажного воздуха через дифенилдихлорсилан на вязкость (1) и кислотные числа c , мг КОН (2) образующейся смеси по экспериментальным данным [13]

Рис. 4. Зависимость логарифмов вязкости η (1), констант скорости реохимической k_{RC} (2) и химической k_C (3) от $1/T$:

а — гидролитическая деполимеризация склеропротеина; б — полимеризация метакрилата аммония

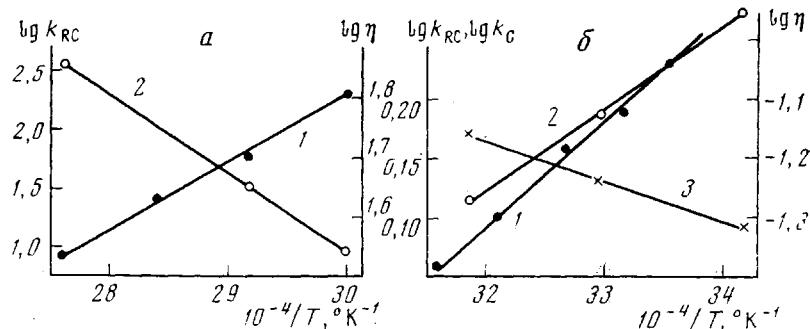


Рис. 4

нетическая скорость процесса резко замедляется через 36 час., причем первая реохимическая константа скорости больше второй в 6 раз. Необходимо также отметить хорошую согласованность хода химических кинетических и реохимических кривых, а также то, что в этом случае $P_c=1$, а $P_{RC}=0$.

Анализ приведенных выше экспериментальных данных позволяет отметить следующие основные особенности поведения рассматриваемых систем, которые необходимо учитывать при исследовании химических реакций (полимеризации и деполимеризации) реологическим методом.

Во-первых, для реохимики справедливо (рис. 4) уравнение (4) в следующей видоизмененной форме

$$k_{RC} = S_{RC} \exp(E_{RC}/RT), \quad (6)$$

где k_{RC} — реохимическая константа скорости реакции i -го порядка; S_{RC} — предэкспоненциальный (реохимический) множитель; E_{RC} — энергия активации реохимическая, т. е. энергия активации химического процесса (полимеризации, деполимеризации), исследованного реологическим методом.

* В литературе нами не были обнаружены систематические опытные данные о зависимости $\eta_{уд}(t)$ при разных T , тем более в сопоставлении с данными химической кинетики. Накопление и соответствующий анализ таких данных в дальнейшем, очевидно, позволит увеличить число практических примеров рассмотренной модельной системы.

Из опытных данных (рис. 4) было получено для первого и второго примеров: $S_{RC}'=6,5 \cdot 10^{-3}$, $E_{RC}'=3450$ кал/моль; $S_{RC}''=7 \cdot 10^{17}$ и $E_{RC}''=-28\,400$ кал/моль соответственно.

Во-вторых, из опытных данных можно полагать, что величина энергии активации реокинетическая Π' -го порядка E_R получается суммированием энергий активации вязкого течения и химической реакции Π'' -го порядка

$$E_{RC}=E_R+E_C \quad (7)$$

Поскольку, исходя из уравнений (4) и (5), знак при E_C противоположен знаку при E_R , следует различать два основных случая.

1. $E_C < E_R$; тогда, согласно уравнению (7), $E_{RC} > 0$. Этот случай имеет место (рис. 4, б) при полимеризации метакрилата аммония, когда независимые определения позволили получить величины $E_{RC}=3400$, $E_R=5400$ и $E_C=-2100$ кал/моль, что достаточно удовлетворительно соответствует уравнению (7).

2. $E_C > E_R$; тогда, согласно уравнению (7), $E_{RC} < 0$. В случае гидролитической деполимеризации склеропротеина, получив из опыта (рис. 4, а) $E_{RC}=-28\,400$ и $E_R=-5200$ кал/моль, используя уравнение (7), расчетным путем имеем $E_C=-33\,500$ кал/моль.

Уравнение (7) определяет основную взаимную зависимость двух различных явлений (химический и механический процессы) в системе, где имеет место химическая реакция, а система исследуется реометрически. Именно в силу необходимости использовать уравнение (7) реометрия выделяется в метрологии химической кинетики и полимерологии в особый раздел — в реокинетику. Так, получив из опыта (второй пример) реометрически величины E_{RC} и E_R , можно, используя уравнение (7), определять величину E_C , не проводя прямых химических исследований.

Можно предположить следующее объяснение экспериментальной зависимости (7). Рассматривая некоторый элементарный акт перехода какой-либо молекулярно-кинетической единицы из одного равновесного состояния в другое, отделенное от первого потенциальным барьером E_i , обычно имеют в виду, что весь процесс (в том числе и составляющие его элементарные подпроцессы) имеют одну физическую природу: например, или только химическая реакция, или только течение.

В анализируемой же системе ситуация в общем виде заключается в том, что эта единица совершает одновременно суммарно l актов перехода из l разнородных состояний в l других, также различающихся по физической природе состояний. Тогда рассматриваемая единица должна преодолеть суммарный потенциальный барьер

$$E=\sum_{i=1}^l E_i \quad (8)$$

Итак, если в системе происходит лишь один элементарный i -акт, то $E=E_i$; если же одновременно имеет место несколько элементарных актов разной природы (химическая реакция, вязкость, диффузия, теплопроводность и т. п.), то, видимо, следует пользоваться уравнением (8) или, в частности, (7).

В-третьих, при определении реокинетического порядка процесса Π_{RC} , как следует из анализа экспериментального исследования трех полимеров, можно пользоваться следующим эмпирическим правилом:

$$\Pi_{RC}=\Pi_C \pm \Pi_R, \quad (9)$$

где Π_R — условная величина — порядок некоторого механического процесса перемещения молекулярной единицы при вязком течении; из опыта принимаем $\Pi_R=1$.

Действительно, если при гидролизе $\Pi_c=2$, а из опыта $\Pi_{rc}=3$, то это справедливо, когда к величине Π_c прибавить $\Pi_R=1$. При полимеризации метакрилата аммония установлено $\Pi_c=1$. Отсюда, если $\Pi_R=1$, то экспериментально определенная величина $\Pi_{rc}=0$ получается, если в правой части уравнения (9) поставить знак минус. То же самое можно сказать и о третьем примере.

На основании опытных данных и учитывая сказанное выше о реоинетической энергии активации, с учетом уравнения (7) можно полагать, что в уравнении (9) выбор знака определяется следующим образом: при $E_{rc}>0$ — знак «минус» и при $E_{rc}<0$ — «плюс».

В заключение отметим, что, анализируя экспериментальные данные, необходимо помнить известные суждения [2, 10, 14] о степени соответствия уравнений (1), (2), (4) и (5) опытным данным. Подобные суждения справедливы применительно и к реоинетическим уравнениям (6) и (7).

Некоторые особенности реоинетики. 1. Реоинетическое поведение модельной и экспериментальных систем, как отмечалось, в первую очередь определяется уравнением (7). Химическая кинетика утверждает, что для данной реакции $E_c=\text{const}$. В отношении же энергии активации вязкого течения вопрос значительно сложнее. Величина E_R существенно зависит от степени полимеризации n , а точнее, от величины сегмента макромолекулы n_c [5, 10].

Если в уравнении (7) считать $E_R=\text{const}$, то, следовательно, реоинетические закономерности должны соблюдаться только для систем, где $n>n_c$. Наличие критической величины n_c вызывает необходимость установления временной реоинетической точки τ_R . Экспериментально τ_R была зафиксирована в процессе полимеризации метакрилата аммония (рис. 1).

При полимеризации реоинетическая точка ограничивает применимость уравнения (7) от момента τ_R , т. е. от того момента, когда степень полимеризации будет больше n_c . До момента τ_R следует учитывать, что $E_R=E_R(n)$. Для процесса деполимеризации уравнение (7) при условии $E_R=\text{const}$ справедливо от начала процесса до момента времени τ_R , после чего следует учитывать функцию $E_R(n)$.

2. До сих пор были рассмотрены системы, где $v, v_1 \gg v_p$ и $v_2 \sim v_p$, т. е. растворы полимеров в низкомолекулярном растворителе. При этом подразумевали, что энергия активации вязкого течения растворителя не изменяется ($E_{Rp}=\text{const}$). Вместе с тем, последнему условию, определяющему применимость выражения (7), удовлетворяет и обратная модельная система, где также «растворитель» — дисперсионная среда — инертна в химическом и реологическом отношениях ($n, E_{R,p}=\text{const}$). Для такой системы при $n \gg n_c$ в качестве исходных предположений можно принять $\bar{v}, \bar{v}_1 \sim \bar{v}_p$ и $\bar{v}-\bar{v}_1=\bar{v}_2 \ll \bar{v}_p$. Форма реоинетических зависимостей при этом не изменяется. Поэтому число объектов реоинетического исследования соответственно расширяется за счет высококонцентрированных полимерных систем, в которых концентрация изменяющейся в процессе реакции (1) части невелика.

3. Выше отмечалось, что рассматриваются системы, где конформация и конфигурация макромолекул не изменяются. Если же они по тем или иным причинам изменяются или происходят попутные превращения в боковой цепи, аномалии вязкости, то может иметь место отклонение от реоинетических закономерностей. Изучение этих отклонений будет способствовать раскрытию тонких особенностей процессов полимеризации и деполимеризации.

Научно-исследовательская лаборатория
физико-химической механики материалов
и технологических процессов

Поступила в редакцию
20 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
 2. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1964.
 3. М. С. Захарьевский, Кинетика химических реакций, Изд-во ЛГУ, 1959.
 4. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
 5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
 6. Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Н. Ф. Смирнова, Высокомолек. соед., Б17, 163, 1975.
 7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, 2-е изд., «Наука», 1966.
 8. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
 9. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Успехи химии, 28, 783, 1959.
 10. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
 11. А. Эйнштейн, Собрание научных трудов, т. III, «Наука», 1966, стр. 75.
 12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
 13. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955, стр. 342.
 14. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, ОНТИ, 1935.
-