

УДК 541(64+127):547.39

**КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССОВ
РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА
И АКРИЛОНИТРИЛА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА АЭРОСИЛЕ**

М. А. Брук, С. Л. Мунд, А. Д. Абкин

Экспериментальные данные по радиационной полимеризации и сополимеризации винилацетата (ВА) и акрилонитрила (АН), адсорбированных на аэросиле, рассмотрены на основе предлагаемой кинетической модели процессов. Изучение молекулярных масс полимеров, образующихся при адсорбционной полимеризации, позволило впервые рассчитать ряд кинетических параметров этого процесса применительно к исследованной системе. Полимеризация ВА на аэросиле рассматривается как ингибиционная реакция, когда концентрация малоэффективного ингибитора (поверхностные гидроксильные группы, участвующие в вырожденной передаче цепи) велика. Для полимеризации ВА на аэросиле рассчитаны относительные константы передачи цепи на мономер $C_s = 3 \cdot 10^{-4}$ и к НО-группам $C_x = 0,6 \cdot 10^{-4}$, а также значения радиационно-химического выхода инициирования полимеризации $G_n = 0,4$. В случае ВА на метилированном аэросиле учитывается невырожденная передача цепи к метильным группам аэросила S и мономеру; для этой реакции определены значения $C_s = 1 \cdot 10^{-4}$, $G_n = 1,0$, а также $k_p/k_0^{1/2} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{молекул}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$. Полимеризация АН на аэросиле рассматривается как частично ингибиционная реакция; для этого случая определено значение $k_p/k_0^{1/2} = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{молекул}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$.

Основные проблемы, возникающие при изучении закономерностей полимеризации адсорбированных мономеров, сформулированы в работе [1]. Там же приведены некоторые экспериментальные данные по кинетике радиационной полимеризации винилацетата (ВА) и акрилонитрила (АН), адсорбированных на аэросиле (АС) и метилированном аэросиле (МАС), а также описана методика эксперимента.

Цель настоящей работы — рассмотрение этих и полученных дополнительно экспериментальных данных, в частности, данных по молекулярным массам образующихся полимеров на основе предлагаемой кинетической схемы полимеризации и анализ получаемых при таком рассмотрении результатов.

Данные, приведенные в [1], свидетельствуют прежде всего о радикальном механизме радиационной полимеризации обоих мономеров на АС в изученных условиях эксперимента. Они указывают также на то, что при полимеризации ВА гидроксильные группы поверхности аэросила вызывают линейный обрыв кинетических цепей за счет реакции вырожденной передачи цепи. Важно отметить, что, как указывалось в [1], обрыв кинетических цепей за счет безвозвратного вылета в газовую фазу низкомолекулярных радикалов передачи цепи на мономер практически не имеет места.

Следует также подчеркнуть, что рассматриваемая реакция адсорбционной полимеризации является достаточно сложным процессом, протекающим при изменяющихся во времени кинетических параметрах. Проводимое в настоящей работе кинетическое рассмотрение относится к начальной ста-

дии реакции (превращения до 0,2–0,3 моль/г) *, характеризующейся линейной формой кинетических кривых (рис. 1). В кинетических расчетах предполагали, что рассчитанные из вязкости растворов [1] молекулярные массы полимеров близки к среднечисленным.

Полимеризация ВА на АС. Учитывая, что концентрация поверхностных гидроксильных групп [Х] весьма высока (0,56 моль/г) и по порядку величин сравнима с концентрацией адсорбированного мономера [М], кинетическую обработку результатов по полимеризации ВА проводили, пола-

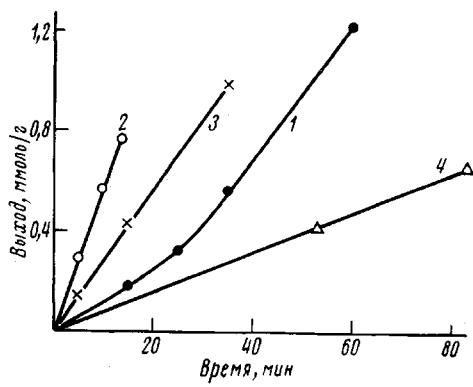


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые радиационной полимеризации ВА на АС (1) и МАС (2); АН на АС (3) и смеси АН (80 мол. %) с ВА на АС (4); [M]=0,7 (1), 0,2 (2) и 0,72 моль/г (3, 4); I=35 (1) и 60 рад/сек (2-4)

Рис. 2. Зависимость $1/\bar{P}$ от $[X]/[M]$ при полимеризации ВА на АС (50°, 35 рад/сек, выход полимера 0,2 моль/г)

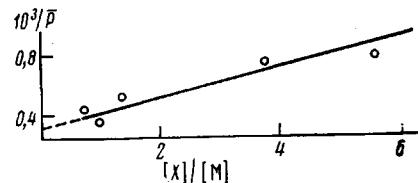


Рис. 2

гая, что реакция протекает в среде, являющейся слабым ингибитором. Кинетика такого процесса в общем виде рассмотрена в [2]. Для сильноингибированной полимеризации, когда

$$\alpha k_x [X] \gg k_0 n \quad (1)$$

выражение для скорости полимеризации имеет вид

$$v = \frac{k_p}{\alpha k_x} \frac{[M]}{[X]} v_n, \quad (2)$$

где α показывает, сколько кинетических цепей обрывается одна молекула ингибитора (этот параметр связан с вероятностью регенерации цепи и имеет значение 1–2); k_x – константа скорости взаимодействия растущего радикала с ингибитором; n – стационарная концентрация растущих радикалов.

Таким образом, для сильноингибированной полимеризации v пропорциональна v_n (или мощности дозы облучения) в первой степени. Реализующийся в эксперименте по полимеризации ВА и его смесей с АН первый порядок скоростей по мощности дозы облучения можно рассматривать, таким образом, как указание на соблюдение неравенства (1). При этом обрыв кинетических цепей обусловлен реакцией передачи цепи к поверхностным ОН-группам, в результате которой образуются радикалы X^\cdot , активность которых в полимеризации существенно ниже активности растущих макрорадикалов ПВА, так что коэффициент регенерации цепи существенно меньше единицы. Механизм этой реакции вырожденной передачи цепи не совсем ясен. Растущий радикал может отрывать от группы $\text{Si}-\text{OH}$ либо атом водорода, либо гидроксильную группу. Образующиеся

* Для использованного АС 1 моль/г адсорбента эквивалентен $3,1 \cdot 10^{14}$ молекул/см² поверхности адсорбента.

при этом радикалы $\overrightarrow{\text{SiO}}^\cdot$ или $\overrightarrow{\text{Si}}^\cdot$, судя по литературным данным [3], обладают определенной активностью в реакции присоединения мономера, так что коэффициент регенерации цепи не равен нулю. Средняя длина полимерных цепей в общем случае описывается выражением

$$\bar{P} = \frac{k_p n [M]}{\frac{1}{2} (1+\lambda) k_o n^2 + k_m n [M] + \beta k_x n [X]}, \quad (3)$$

где β – коэффициент, показывающий, сколько полимерных молекул образуется в результате одного акта передачи цепи (обычно $\beta=1-2$); λ – доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования. В рассматриваемом случае, когда $\beta k_x [X] \gg k_o n$, первый член в знаменателе выражения (3) можно отбросить. Преобразуя с учетом этого выражение (3), получим

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_m}{k_p} + \beta \frac{k_x}{k_p} \frac{[X]}{[M]} \quad (4)$$

Из зависимости $1/\bar{P}$ от $[X]/[M]$ можно определить относительные константы передачи цепи к мономеру $C_m = k_m/k_p$ и к агенту вырожденной передачи цепи $C_x = k_x/k_p$. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость $1/\bar{P}$ от $[X]/[M]$ для полимеризации ВА на АС при 50°. При этом принималось, что $[X]$ постоянна и не зависит от $[M]$. Рассчитанные из этой зависимости (с точностью до принятого значения $\beta=1,5$) значения $C_m = 3 \cdot 10^{-4}$, $C_x = 0,6 \cdot 10^{-4}$.

Полученное значение C_m весьма близко к значениям, найденным в работах по полимеризации ВА в массе и в растворах (см., например, [4]). Это прежде всего указывает на то, что k_m является кинетической константой. Такой результат следует считать вполне естественным, если учесть, что реакция роста цепи лежит в кинетической области [1]. Совпадение величины C_m с литературными данными можно рассматривать также как аргумент в пользу правильности развитой в настоящей работе кинетической схемы полимеризации ВА.

Следует отметить, что реакция передачи цепи на мономер может приводить к образованию полимера, не привитого к поверхности адсорбента. Оказалось, что в изученных условиях эксперимента на АС и МАС образуются значительные (~30 вес.%) количества непривитого (экстрагируемого органическими растворителями) ПВА.

Возможная причина образования непривитого полимера может быть связана и с особенностями механизма инициирования, если в акте инициирования не происходит образования химической связи между мономером и адсорбентом. Этот важный вопрос в настоящее время недостаточно ясен и требует специального рассмотрения. Мы хотели бы, однако, подчеркнуть, что исключение из рассмотрения реакции передачи цепи к адсорбированному мономеру [5] недостаточно обосновано и в случае полимеризации других мономеров.

Данные рис. 2 получены при одном и том же значении выхода полимера. Это обстоятельство весьма существенно, поскольку, как видно из рис. 3, молекулярные массы полимеров существенно зависят от выхода полимера. Нарастание молекулярной массы в области выхода 0,2–0,7 ммоль/г обусловлено, по-видимому, экранировкой образующимся полимером поверхностных групп –OH, участвующих в обрыве цепи. Падение молекулярных масс в области 1,1–1,7 ммоль/г, по-видимому, является кажущимся и определяется разветвлением полимерных цепей по мере увеличения дозы облучения, вызывающим соответствующее увеличение плотности клубков макромолекул в растворе при измерениях вязкости.

Из экспериментальной зависимости v от $[M]/[X]$ при различных $[M]$,

используя уравнение (2), можно получить значение $(k_p/\alpha k_x)v_u$ и с точностью до величины α значение v_u . Из рис. 4 видно, что $(k_p/\alpha k_x)v_u$ сохраняет свое значение при изменении $[M]$ в достаточно широком интервале. Это, очевидно, означает, что v_u не зависит от концентрации адсорбированного мономера. Принимая приближенно $\alpha=1,5$ и используя найденное значение $C_x=0,6 \cdot 10^{-4}$, получаем, что при 35 рад/сек $v_u=1,4 \cdot 10^{-11}$ моль/г·сек ($4,3 \cdot 10^6$ молекул·см $^{-2}$ сек $^{-1}$).

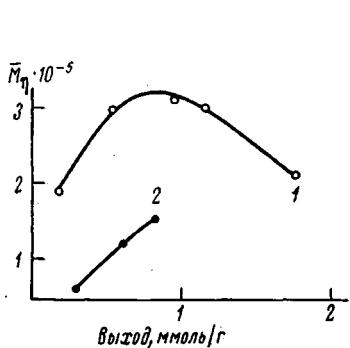


Рис. 3

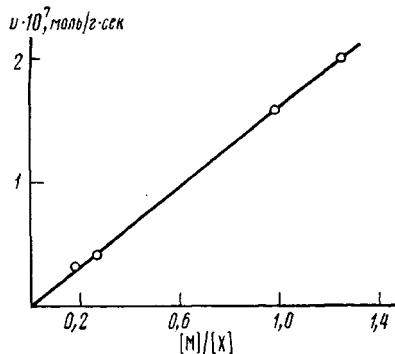


Рис. 4

Рис. 3. Изменение молекулярной массы ПВА в процессе полимеризации ВА на АС (1) и МАС (2) при 50°; $[M]=0,7$ (1) и 0,2 моль/г (2); $I=35$ (1) и 60 рад/сек (2)

Рис. 4. Зависимость v от $[M]/[X]$ при полимеризации ВА на АС (50°, 35 рад/сек)

Имеющиеся данные позволяют также получить некоторую информацию о реакции инициирования полимеризации в адсорбционном слое. Скорость инициирования полимеризации можно определить как

$$v_u = k_u [A][M], \quad (5)$$

где $[A]$ — концентрация первичных активных центров.

В общем случае при наличии некоторого механизма дезактивации центров изменение $[A]$ во времени можно описать выражением

$$dA/dt = k_{\text{рев}} I - k_u [A][M] - k_{\text{дез}} [A]^m, \quad (6)$$

где $k_{\text{рев}}$ — константа скорости генерирования первичных активных центров при воздействии γ -излучения, $k_{\text{дез}}$ — константа скорости дезактивации центров А; m — порядок реакции дезактивации по $[A]$; I — мощность дозы облучения.

В наиболее простом случае, когда $m=1$, выражение для $[A]$ в стационарном состоянии имеет вид

$$[A]_{\text{ст}} = \frac{k_{\text{рев}}}{k_u [M] + k_{\text{дез}}} \cdot I \quad (7)$$

для $m=2$

$$[A]_{\text{ст}} = \frac{1}{2k_{\text{дез}}} \left[\sqrt{(k_u [M]^2 + 4k_{\text{дез}} k_{\text{рев}} I)} - k_u [M] \right] \quad (8)$$

Первый порядок скорости полимеризации ВА по I , установленный в эксперименте, по-видимому, свидетельствует (уравнение (2)) о том, что v_u линейно зависит от I . Первый порядок скорости полимеризации по $[M]$ [1] в соответствии с тем же уравнением (2) указывает на независимость v_u от $[M]$. Обоим этим условиям удовлетворяет лишь случай, когда третий член в уравнении (6) значительно меньше второго и им можно

пренебречь. Тогда в соответствии с уравнениями (6) и (5)

$$[A]_{ct} = \frac{k_{\text{ген}}}{k_a} \frac{I}{[M]}, \text{ а } v_a = k_{\text{ген}} I$$

Таким образом, в изученных условиях практически все образующиеся на поверхности активные центры, способные инициировать полимеризацию, расходуются в реакции полимеризации, не успевая дезактивироваться. Из приведенной выше величины скорости инициирования можно рассчитать радиационно-химический выход этих центров G_a . В расчете на энергию, поглощенную адсорбентом, $G_a=0,4$ (в расчете на энергию, поглощенную всей системой адсорбент – адсорбат при концентрации адсорбата 0,7 моль/г, $G_a \approx 0,38$).

Полимеризация ВА на МАС. В этом случае метильные группы поверхности МАС не оказывают ингибирующего действия на полимеризацию. Порядок v по I равен 0,5, что указывает на «квадратичный» обрыв кинетических цепей. Для этого случая, как известно [2]



Средняя длина полимерных цепей описывается уравнением, аналогичным уравнению (3) с той лишь разницей, что вместо k_s и $[X]$ в это уравнение входят k_s и $[S]$ – константа передачи цепи к поверхностным метильным группам и концентрация этих групп соответственно. Для ВА при $50^\circ \lambda \approx 1$ [2]. С учетом этого перепишем уравнение (3) в виде

$$\frac{1}{P} = \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_p} + \beta \frac{k_s}{k_p} \frac{[S]}{[M]} \quad (10)$$

Из значений \bar{P} при различных $v/[M]^2$ и постоянных $[M]$ и $[S]$ по уравнению (10) можно определить $k_p/k_0^{\frac{1}{2}}$, а также $\beta k_s/k_p$. На рис. 5 (кривая 1) приведены экспериментальные данные по зависимости $1/\bar{P}$ от $v/[M]^2$, полученные при различных I и постоянном значении $[M]$. Рассчитанное из наклона прямой значение $k_p/k_0^{\frac{1}{2}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{молекул}^{-\frac{1}{2}} \text{сек}^{-\frac{1}{2}}$. Агентами передачи цепи в рассматриваемой системе являются адсорбированный мономер и метильные группы поверхности МАС. Весьма слабая зависимость \bar{P} от I указывает на то, что \bar{P} в большой степени определяется реакциями передачи цепи. Рост \bar{P} по ходу полимеризации (рис. 3), видимо, обусловлен экранированием образующимся полимером метильных групп поверхности. Из рис. 5

$$\frac{k_m}{k_p} + \beta \frac{k_s}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]} = 5,4 \cdot 10^{-4}$$

Принимая $k_m/k_p = 3 \cdot 10^{-4}$ (так же как и при полимеризации ВА на АС) и учитывая, что концентрация метильных групп поверхности $[S] = 0,5$, а $[M] = 0,2 \text{ моль/г}$, получим $k_s/k_p = 1 \cdot 10^{-4}$, поскольку в данном случае $\beta \approx 1$ (неингибиированная полимеризация).

Из уравнения (9) можно рассчитать v_a и далее G_a . При 60 рад/сек $v_a = 6 \cdot 10^{-11} \text{ моль/г} \cdot \text{сек}$ ($1,9 \cdot 10^7 \text{ молекул/см}^2 \text{сек}^{-1}$), а $G_a = 1,0$ (в расчете на энергию, поглощенную адсорбентом).

Полученные результаты показывают, таким образом, что для МАС выход поверхностных активных центров, инициирующих полимеризацию, в 2,5 раза выше, чем для АС.

Сравнение молекулярных масс полимеров, получаемых при полимеризации ВА на МАС и АС, указывает на то, что при прочих равных условиях (концентрация адсорбированного мономера 0,2 ммол/г, мощность дозы 35 рад/сек, количество образовавшегося полимера 0,2 ммол/г) на МАС получаются полимеры с молекулярными массами примерно в 3 раза более низкими, хотя скорость полимеризации в этом случае примерно на порядок выше. Все это обусловлено, по-видимому, более высокой скоростью инициирования полимеризации и участием поверхностных метильных групп МАС в реакции передачи цепи.

Полимеризация АН на АС. В этом случае экспериментальный порядок скорости полимеризации по I равен 0,7. Мы полагаем, что при этом имеет место частично ингибиованная полимеризация, так что часть кинетических цепей обрывается путем взаимодействия растущих цепей друг с другом, а часть за счет передачи цепи к поверхностным OH-группам. Скорость полимеризации в этом случае описывается выражением [2]

$$v = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] v_x^{1/2} \left[\sqrt{\left(\frac{F}{2} \right)^2 + 1} - \frac{F}{2} \right], \quad (11)$$

где F – параметр ингибиования. По определению

$$F = \frac{\alpha k_x [X]}{k_0^{1/2} v_x^{1/2}} \quad (12)$$

Средняя длина полимерных цепей описывается уравнением (6), причем для АН при $50^\circ \lambda \approx 0$ [2].

Из экспериментальных значений молекулярных масс полимеров, полученных при различных мощностях дозы и одном значении $[M]$, можно графически определить значение $k_p/k_0^{1/2}$. Соответствующие данные, полученные при изменении I от 60 до 450 рад/сек, приведены на рис. 5 (кривая 2). Найденное значение $k_p/k_0^{1/2} = 0,9 \cdot 10^{-6}$ см·молекул $^{-1/2}$ ·сек $^{-1/2}$.

Таким образом, систематическое изучение молекулярных масс полимеров, образующихся при радиационной полимеризации в слое адсорбированного мономера, проведенное в настоящей работе впервые, позволило получить ценную информацию о механизме процесса. Выявлена, в частности, важная роль реакций передачи цепи и определены значения некоторых констант передачи, рассчитаны значения скоростей и радиационно-химических выходов инициирования полимеризации, для некоторых систем определены значения $k_p/k_0^{1/2}$.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Мунд, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A18, 2631, 1976.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 98.
3. М. Т. Брык, Сб. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 4, ВНИТИ, 1973, стр. 161.
4. Сб. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хема, «Химия», 1973, стр. 21.
5. Б. Л. Петлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 125.