ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIX 1977 № 6

УДК 541.64:547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АЗОНИТРИЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНЫЕ И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Картавых В. П., Драч В. А., Баранцевич Е. Н., Абраменко Е. Л.

Исследована радикальная полимеризация бутадиена и изопрена в присутствии 4,4′-азо-*бис*-(4-цианвалериановой кислоты) и 4,4′-азо-*бис*-(4-цианпентанола) при 70°. Определены величины $k_p/k_0^{1/2}$ этих мономеров при полимеризации в растворе ацетона. Константы скорости распада и эффективность инициирования указанных инициаторов были рассчитаны из кривой «конверсия мономера — время полимеризации» с использованием метода итераций.

Наиболее распространенным методом синтеза низкомолекулярных полимеров с концевыми функциональными группами является метод радикальной полимеризации диеновых углеводородов в растворе в присутствии азонитрильных инициаторов общей формулы $ФCH_2CH_2(CH_3)C(CN)—N=N—(CN)C(CH_3)CH_2CH_2Ф$, где Ф функциональная группа, например COOH или CH_2OH. Ранее нами было сообщено [1] об определении констант скорости распада (k_d) 4,4′-азо-*бис*-(4-цианвалериановой кислоты), которые определяли волюметрически в различных растворителях и в полимеризационной среде по методу Тобольского.

В данной работе приведены результаты определения кинетических параметров радикальной полимеризации бутадиена и изопрена, протекающей в присутствии таких инициаторов — 4,4′-азо-*бис*-(4-цианвалериановой кислоты) (АЦВ) и 4,4′-азо-*бис*-(4-цианпентанола) (АЦП).

Простейшая система дифференциальных уравнений, описывающая кинетику радикальной полимеризации, имеет вид

$$\begin{aligned} d[I]/dt &= -k_d[I], \\ d[R_i^{\cdot}]/dt &= 2k_d[I]f - k_i[M][R_i^{\cdot}], \\ d[R_m^{\cdot}]/dt &= k_i[M][R_i^{\cdot}] - k_t[R_m^{\cdot}]^2, \\ d[M]/dt &= -k_p[M][R_m^{\cdot}], \end{aligned} \qquad (1)$$

где [I], [M], $[R_i^{\cdot}]$ и $[R_m^{\cdot}]$ — концентрации инициатора, мономера, радикалов инициатора и макрорадикалов соответственно; k_d, k_i, k_t, k_p — константы скорости распада инициатора, инициирования, обрыва и роста макрорадикалов, откуда из условия стационарного состояния, когда $d[R_i^{\cdot}]/dt=0$ и $d[R_m^{\cdot}]/dt=0$ для скорости полимеризации получим выражение

$$w = \frac{k_p[M]}{k_t^{1/2}}(2k_d f[I])^{1/2} \qquad (2)$$

Из этого уравнения порядок скорости полимеризации по инициатору может быть найден как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg(w/[M]) - \lg[I]$.

На рис. 1 представлены начальные скорости полимеризации бутадиена при разных исходных концентрациях АЦВ, АЦП и изопрена при разных исходных концентрациях АЦВ, температуре полимеризации 70°, концентрациях бутадиена 5,3—5,6, изопрена 4,9—5,1 *моль/л*.

При полимеризации бутадиена тангенс угла наклона прямых равен 0,51 в присутствии АЦВ и 0,49 для АЦП, а при полимеризации изопрена под действием АЦВ тангенс угла наклона равен 0,51. Порядок скорости

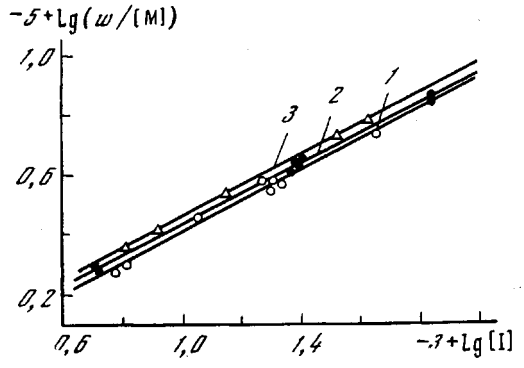

Рис. 1. Зависимость lg (w/[M]) для бутадиена (*1*, *2*) и изопрена (*3*) от исходной концентрации инициатора (lg [I]): *1* – АЦВ, *2* – АЦП, *3* – АЦВ

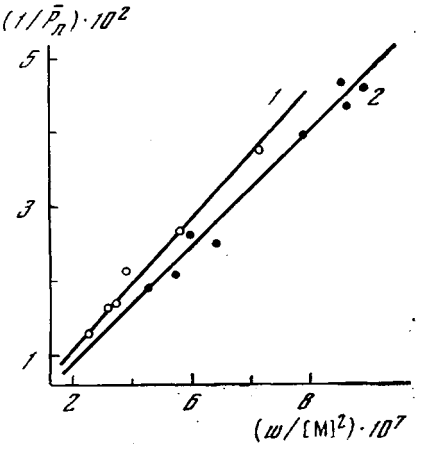

Рис. 2. Зависимость $1/\bar{p}_n$ от w/[M]^2 для полимеризации бутадиена (*1*) и изопрена (*2*) в присутствии АЦВ при температуре 70°

полимеризации по инициатору, равный 0,5, свидетельствует об отсутствии обрыва полимерных радикалов ингибирующими примесями и радикалами инициатора.

Важной характеристикой полимеризационного процесса является величина k_p^2/k_t, так как она определяет основные параметры полимеризации: скорость и среднюю длину полимерных цепей.

Величина k_p^2/k_t найдена из наклона прямой в координатах $(1/\bar{P}_n)$ — $(w)/[M]^2$ (рис. 2) в соответствии с уравнением (3)

$$1/\bar{P}_n = \left[\left(\frac{1+\lambda}{2}\right) \Big/ (k_p^2/k_t)\right](w/[M]^2) + (k_m/k_p) + (k_s/k_p)([S]/[M]) \quad (3)$$

В формуле (3) $\lambda=0$, так как обрыв макрорадикалов бутадиена и изопрена происходит путем рекомбинаций. Отношение [S]/[M] во всех опытах поддерживалось постоянным. С учетом этого были определены величины k_p^2/k_t для бутадиена и изопрена, которые имели значения $3{,}33 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}56 \cdot 10^{-3}$ $(л/моль \cdot сек)^{1/2}$ соответственно. Последняя величина согласуется с литературным значением [2], а для бутадиена она определена впервые.

Зная k_p^2/k_t из начальной скорости полимеризации (уравнение 2), можно определить величины произведения $k_d \cdot f$, данные по определению которых представлены в таблице. Значение $k_d \cdot f$ для АЦВ при полимеризации бутадиена близко к полученному ранее для полимеризации изопрена [1].

Однако для кинетического описания полимеризационного процесса определенных выше параметров недостаточно. Как следует из уравнения

$$[M_t]/[M_0] = \exp\left[-(2/k_d)k_p(2k_d[I_0]f/k_t)^{1/2}(1-e^{-k_d t/2})\right], \quad (4)$$

Расчет кинетических констант полимеризации бутадиена в присутствии АЦВ и АЦП *

[M]	[I]	[S]	$W \cdot 10^5$, моль/л·сек	$(k_d \cdot f) \cdot 10^5$	$k_d \cdot 10^5$**	f**
моль/л				сек$^{-1}$		
Инициатор – АЦВ						
5,30	2,13	6,79	1,92	2,75	4,50	0,64
5,39	1,97	6,27	1,90	2,84	4,70	0,71
5,42	4,36	6,20	3,03	3,20	4,47	0,68
5,48	1,93	6,17	–	–	4,42	0,72
5,60	4,47	6,39	3,02	2,93	–	–
5,63	2,00	6,39	2,10	3,15	4,80	0,66
				2,97	4,58	0,68
Инициатор – АЦП						
6,56	6,82	5,00	4,48	3,13	4,12	0,75
6,63	2,44	5,14	2,75	3,20	–	–
6,63	6,87	5,04	4,70	3,31	–	–
6,66	2,38	5,03	2,83	3,40	4,21	0,75
6,66	2,40	5,06	2,77	3,24	4,25	0,82
6,84	2,35	4,93	2,72	3,05	4,45	0,79
				3,22	4,26	0,78

* Растворитель ацетон, температура 70°.
** Определено методом итерации.

полученного решением системы (1), для определения концентрации мономера в заданный момент времени – $[M_t]$, k_d и f должны быть найдены раздельно, а не в виде произведения. Эти константы могут быть рассчитаны из экспериментальных данных изменения концентрации мономера от времени.

Обозначим

$$2k_p(2[I_0]f/k_t \cdot k_d)^{1/2}=A,\ k_d/2=B \qquad (5)$$

Логарифмируя уравнение (4) и вводя указанные обозначения (5), получим

$$\ln([M_t]/[M_0])=A[\exp(-Bt)-1] \qquad (6)$$

Ясно, что после определения величин A и B константы k_d и f находятся из (5) однозначно. Логарифмируя (6), получим

$$\ln[\ln([M_t]/[M_0])+A]=-Bt+\ln A \qquad (7)$$

Построим итерационный процесс для нахождения констант k_d и f, используя таблицу экспериментальных значений $[M_t]_i=\varphi(t_i)$, где $i=1, 2, \ldots, N$. Требуется найти такие значения A и B, при которых функция

$$F_{j+1}=\sum_{i=1}^{N-1}\{\ln[\ln([M_t]_i/[M_0])+A_j]+B_{j+1}t_i-\ln A_{j+1}\}^2$$

(где $j=0, 1, 2, \ldots$ – номер итерации) принимает наименьшее значение.

Для каждого j величины B_j и $\ln A_j$ определяются методом наименьших квадратов. Начальное приближение A_0 (при $j=0$) определяется из выражения: $A_0=\ln([M_t]_N/[M]_0)$. Итерационный процесс прекращается после одновременного выполнения условий

$$|k_{dj+1}-k_{dj}|\leqslant\varepsilon_1;\quad |f_{j+1}-f_j|\leqslant\varepsilon_2,$$

где ε_1 и ε_2 – числа, заданные исходя из точности эксперимента.

Величины k_d и f для АЦВ и АЦП, найденные путем расчета данных опыта методом итераций, приведены в таблице, из которой следует, что величины k_d и f в присутствии АЦВ и АЦП различаются незначительно, что, вероятно, обусловливается общностью структур этих соединений и удаленностью (четыре углеродных атома) функциональных групп от азогруппы.

Используя найденные средние значения k_d и f, можно рассчитать по уравнению (4) кривую «конверсия — время». Во всех случаях наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных точек, что служит дополнительной проверкой найденных констант и подтверждением того, что порядок по инициатору равен 0,5, а по мономеру — 1,0.

Описанный выше итерационный метод расчета k_d и f из кривой конверсия — время по нашему мнению имеет ряд преимуществ по сравнению с методом «предельных превращений» Тобольского, в основе которого лежит определение точки «предельной» конверсии мономера (x_∞), что часто затруднено экспериментально. Кроме того, результаты расчета k_d по уравнению Тобольского $\ln(1-x_t)/\ln(1-x_\infty)=1-e^{-k_d \cdot t/2}$ существенно зависят от точности нахождения всего одной точки — x_∞, и ошибка в ее определении приводит к значительным погрешностям.

В предлагаемом итерационном методе расчета не требуется определения x_∞. Для расчета k_d и f в качестве начального приближения используется любое значение x_t при достаточно глубоких конверсиях.

При последующих приближениях значения констант уточняются, и итерационный процесс прекращается при достижении заданной точности.

Исходные материалы. АЦВ получена по видоизмененному методу Хайнса и Уотерса [3] с $T_{пл}$=113,5° (разл.). Элементный состав соответствовал расчетному. Чистота продукта по карбоксильным группам 99,5%. АЦП получен из ацетопропилового спирта в соответствии с [4]. Элементный состав соответствовал расчетному.

Ацетон марки х.ч. использовали без дополнительной очистки, бутадиен и изопрен имели содержание основного вещества не менее 99,6%.

Методика проведения эксперимента. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Заполнение дилатометров проводили на вакуумной установке (10^{-4} *тор*) по общепринятой методике, после чего дилатометры запаивали под вакуумом. Точность термостатирования при кинетических измерениях ±0,05°.

Скорость полимеризации w определяли из тангенса угла наклона в координатах «объем реакционной смеси при температуре полимеризации — время полимеризации», рассчитывая по формуле

$$w = \frac{(v_2-v_1)\cdot 1000}{(t_2-t_1)M(v_{уд.м}-v_{уд.п})\cdot v_1}$$

где v_1, v_2 — объем в *мл* реакционной смеси в моменты времени полимеризации t_1 и t_2 в сек.; M — молекулярный вес мономера в *г/моль*; $v_{уд.м}$ — объем 1 *г* мономера при температуре, равной температуре полимеризации в *мл/г*; $v_{уд.п}$ — объем 1 *г* полимера при температуре полимеризации в *мл/г*.

Конверсию мономера K, % вычисляли по формуле

$$K = \frac{(v_1-v_0)\cdot 100}{v_м(v_{уд.м}-v_{уд.п})/v_{уд.м}}$$

где v_0 — объем реакционной смеси в начальный момент полимеризации, т. е. при t_1=0; $v_м$ — объем мономера в начальный момент полимеризации.

Среднечисленный молекулярный вес определяли эбуллиоскопически. Расчет констант k_d и f производили на ЭВМ.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. А. Тиме, Е. Н. Баранцевич, В. П. Картавых, Д. Г. Брыль*, Высокомолек. соед., *Б16*, 255, 1974.
2. *В. К. Грищенко, Ю. А. Спирин, В. И. Крахмалова.* Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967, стр. 62.
3. *R. T. Haines, W. A. Waters,* J. Chem. Soc., 1955, 4256.
4. *C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. P. Wayne,* Trans. Faraday Soc., *56*, 935, 1960.