

УДК 541(64+127):547.256.2

**ВЫВОД УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3-МЕТИЛ,
3-ХЛОРМЕТИЛ-ОКСЕТАНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
 $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА**

**Алексюк Г. И., Шаманин В. В., Подольский А. Ф.,
Алферова Л. В., Кропачев В. А.**

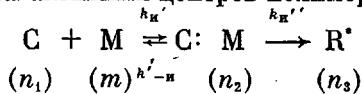
Дано математическое описание кинетики полимеризации 3-метил, 3-хлорметил-оксетана катализаторской системой $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$. Выведены уравнения зависимости глубины полимеризации x от времени t и от условного времени φ . Определены величины констант элементарных реакций, составляющих процесс полимеризации: константа скорости роста равна $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$; константа скорости инициирования $-(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ л/моль·мин}$; константа скорости ограничения $-(0,16 \pm 0,02) \text{ мин}^{-1}$ (при полимеризации 3-метил, 3-хлорметил-оксетана в растворе хлорбензола при 20°). Показано, что форма кинетических кривых определяется четырьмя параметрами: начальными концентрациями мономера и катализатора и двумя независимыми константами a и b . Рассчитанные с использованием выведенных уравнений зависимости $x=F(t)$ и $x=F(\varphi)$ хорошо описывают кинетику полимеризации.

Как было показано в предыдущей работе [1], кинетика полимеризации 3-метил, 3-хлорметил-оксетана (МХМО) на катализаторской системе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$ (отношение компонентов катализатора $\geq 2,0$) дает основание говорить о медленной стадии инициирования и быстром росте полимерных цепей. Экспериментально обнаруженная неизменность \bar{M}_n и отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n с глубиной полимеризации x свидетельствуют также о наличии реакций ограничения роста полимерных цепей. Найденный первый порядок скорости полимеризации от начальной концентрации мономера и большое различие величин констант инициирования и роста указывают на то, что рост макромолекул протекает через стадию предварительного комплексообразования активного центра с мономером. При всех остальных допущениях экспериментальные результаты работы [1] объяснить не представляют возможным. Например, при допущении быстрого комплексообразования на стадии инициирования сохраняется первый порядок по мономеру, однако среднечисленная степень полимеризации $\bar{P}_n \sim \bar{w}_p/\bar{w}_i = k_p/k_i = f(x)$, пропорциональная отношению средних вероятностей роста и обрыва, зависит от глубины полимеризации. При быстром процессе комплексообразования как на стадии инициирования, так и на стадии роста можно получить независимость \bar{P}_n от величины x , однако порядок скорости полимеризации по мономеру будет при этом нулевым. С другой стороны, допущение протекания реакций ограничения роста цепей с участием мономера хотя и приводит к первому порядку по мономеру (при условии протекания реакций инициирования и роста без предварительной стадии комплексообразования), но не дает возможности описать экспериментальную зависимость $x=F(t)$.

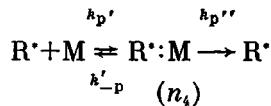
Из многочисленных схем протекания полимеризации, рассмотренных нами, наиболее удовлетворительно описывает обнаруженные эксперимен-

тальные зависимости схема, включающая следующие элементарные реакции.

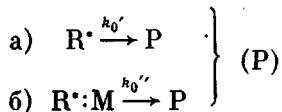
Реакция образования активных центров полимеризации *



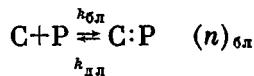
Реакция роста полимерных цепей



Реакция ограничения роста полимерных цепей



Реакция инактивации катализаторов полимером



Вышеприведенная схема элементарных реакций может быть описана системой дифференциальных уравнений

$$dn_{\text{бп}}/dt = k_{\text{бп}} n_1 (m_0 - m) - k_{\text{дл}} n_{\text{бп}} \quad (1)$$

$$dn_1/dt = -k_{\text{бп}} n_1 (m_0 - m) + k_{\text{дл}} n_{\text{бп}} - k_{\text{и}}' n_1 m + k_{\text{и}}'' n_2 \quad (2)$$

$$dn_2/dt = k_{\text{и}}' n_1 m - (k_{\text{и}}' + k_{\text{и}}'') n_2 \quad (3)$$

$$dn_3/dt = k_{\text{и}}'' n_2 - k_{\text{р}}' m n_3 + (k_{\text{р}}' + k_{\text{р}}'') n_4 - k_{\text{o}}' n_3 \quad (4)$$

$$dn_4/dt = k_{\text{р}}' m n_3 - (k_{\text{р}}' + k_{\text{р}}'') n_4 - k_{\text{o}}'' n_4 \quad (5)$$

$$dp/dt = k_{\text{o}}' n_3 + k_{\text{o}}'' n_4 \quad (6)$$

$$-dm/dt = k_{\text{р}}'' n_4 \quad (7)$$

Уравнения (1)–(7) являются системой нелинейных дифференциальных уравнений и не имеют строго аналитического решения. Однако исследуемая нами полимеризация обладает всеми признаками «квазистационарного» процесса. Например, из условия, что комплексообразование проявляется кинетически на стадии роста, следует, что $n_4 \gg n_3$. Это соотношение может выполняться только в случае, если интенсивность переходов $n_3 \rightarrow n_4$ намного выше интенсивности переходов $n_2 \rightarrow n_3$ и $n_3 \rightarrow P$. Следовательно, можно считать, что в ходе полимеризации между текущими концентрациями активных центров выполняется следующее соотношение:

$$n_3 = \frac{k_{\text{р}}' + k_{\text{р}}''}{k_{\text{р}}' m} n_4 \quad (8)$$

Поскольку $t_{\text{вид}}$ мало, т. е. быстро наступает стабилизация скорости расхода мономера и устанавливается стабилизация концентрации активных центров, то в течение почти всего процесса выполняется соотношение

$$k_{\text{и}}'' n_2 \approx k_{\text{o}}' n_3 + k_{\text{o}}'' n_4 \quad (9)$$

Подставляя значение n_3 из уравнения (8) в уравнение (9), имеем

$$k_{\text{и}}'' n_2 = k_{\text{o}}'' \left[1 + \frac{k_{\text{o}}'}{k_{\text{o}}''} \frac{k_{\text{р}}' + k_{\text{р}}''}{k_{\text{р}}' m} \right] n_4 \quad (10)$$

* Комплексообразование на стадии инициирования введено нами, исходя из единства представлений о механизме инициирования и роста [1]. Поскольку оно не проявляется кинетически (см. выше), то должно выполняться соотношением $n_2 \ll n_1$ независимо от глубины превращения мономера x .

Из уравнений (7) и (10) следует, что стабилизация скорости расхода мономера наступает в момент стабилизации концентрации n_2 и, следовательно, $dn_2/dt=0$. Тогда из уравнения (3) имеем

$$n_2 = \frac{k_{\text{и}}' m}{k_{-\text{i}}' + k_{\text{и}}''} n_1 \quad (11)$$

Подставляя значение n_2 в уравнение (10), получаем

$$k_{\text{и}} m n_1 = k_0'' \left[1 + \frac{k_0'}{k_0''} \frac{k_{-\text{p}}' + k_{\text{p}}''}{k_{\text{p}}' m} \right] n_1, \quad (12)$$

где $k_{\text{и}} = k_{\text{i}}' k_{\text{и}}'' / (k_{-\text{i}}' + k_{\text{i}}'')$.

Введем предположение, что интенсивность обменных переходов $n_1 \rightarrow n_{6\text{л}}$ также выше, чем скорость инициирования $n_1 \rightleftharpoons n_2 \rightarrow n_3$, равная $k_{\text{и}} n_1 m$, т. е. что n_1 и $n_{6\text{л}}$ связаны друг с другом (исключая индукционный период) условием (уравнение (1)):

$$n_{6\text{л}} = \frac{k_{6\text{л}}(m_0 - m)}{k_{\text{д6}}} n_1 \quad (13)$$

Из условия баланса по расходу катализатора имеем: $n_0 = n_{6\text{л}} + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + P$. Учитывая низкую степень использования катализатора и соотношение ($n_2 \ll n_1$), уравнение баланса принимает вид: $n_0 \approx n_{6\text{л}} + n_1$.

Из уравнения (13) находим

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + \frac{k_{6\text{л}}(m_0 - m)}{k_{\text{д6}}}}$$

Подставляя это выражение в уравнение (12), находим

$$n_1 = \frac{k_{\text{и}} n_0 m}{k_0'' \left[1 + \frac{k_0'}{k_0''} \frac{k_{-\text{p}}' + k_{\text{p}}''}{k_{\text{p}}' m} \right] \left[1 + \frac{k_{6\text{л}}}{k_{\text{д6}}} (m_0 - m) \right]}$$

При достаточно больших x , так как $k_{6\text{л}} \gg k_{\text{д6}}$ [1], получаем

$$n_1 \approx \frac{k_{\text{и}} k_{\text{д6}} n_0 m}{k_0'' k_{6\text{л}} (m_0 - m) \left[1 + \frac{k_0'}{k_0''} \frac{k_{-\text{p}}' + k_{\text{p}}''}{k_{\text{p}}' m} \right]}$$

Следовательно, скорость полимеризации определяется зависимостью

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{k_p'' k_{\text{и}} k_{\text{д6}} n_0 m}{k_0'' k_{6\text{л}} (m_0 - m) \left[1 + \frac{k_0'}{k_0''} \frac{k_{-\text{p}}' + k_{\text{p}}''}{k_{\text{p}}' m} \right]} \quad (14)$$

Введем обозначения:

$$a = \frac{k_0'}{k_0''} \frac{k_{-\text{p}}' + k_{\text{p}}''}{k_{\text{p}}' m}; \quad b = \frac{k_p'' k_{\text{и}} k_{\text{д6}}}{k_0'' k_{6\text{л}}}$$

Уравнение (14) после подстановки a и b принимает вид

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{b n_0 m}{(m_0 - m) \left[1 + \frac{a}{m} \right]} \quad (15)$$

При введении условного времени полимеризации $\Phi = \int_0^t m(t) dt$ [2] урав-

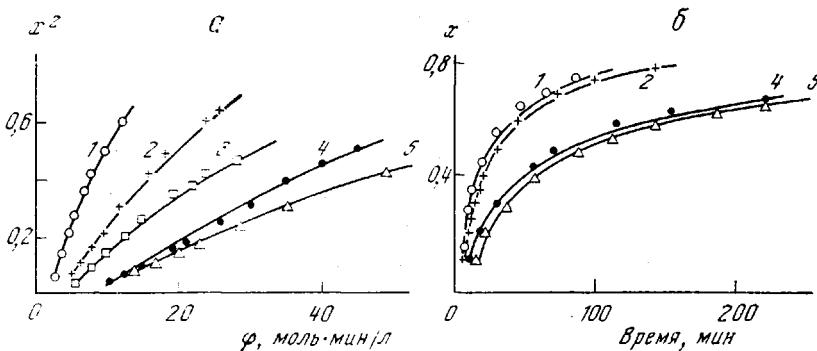
нение (15) принимает вид

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{bn_0}{m_0^2 x \left[1 + \frac{a}{m_0(1-x)} \right]} \quad (16)$$

интегрирование которого приводит к зависимости

$$\varphi - \varphi_{\text{ини}} = \frac{m_0(a+m_0)}{2bn_0} x^2 + \frac{a}{b} \frac{m_0}{n_0} \left[\ln \frac{1}{1-x} - x - \frac{x^2}{2} \right] \quad (17)$$

Как показывает выведенное уравнение (17), кинетические кривые в координатах $x^2 - \varphi$ должны спрямляться при малых значениях x . Второй член в правой части уравнения (17) учитывает отклонение от линейного участка при больших значениях x . Анализ выведенного уравнения пока-



Зависимость глубины полимеризации x от условного времени φ (перестроенная в координатах $x^2 - \varphi$) (а) и времени (б) при полимеризации МХМО в растворе хлорбензола при 20° под действием системы $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$ для следующих концентраций воды, триизобутилалюминия, мономера (моль/л) соответственно:

1 — $6,0 \cdot 10^{-3}; 3,0 \cdot 10^{-2}; 0,3$; 2 — $6,0 \cdot 10^{-3}; 3,0 \cdot 10^{-2}; 0,5$; 3 — $1,5 \cdot 10^{-3}; 1,0 \cdot 10^{-2}; 0,273$;
4 — $3,0 \cdot 10^{-3}; 2,0 \cdot 10^{-2}; 0,55$; 5 — $2,0 \cdot 10^{-3}; 1,0 \cdot 10^{-2}; 0,53$

зывает, что степень спрямляемости кинетических кривых не зависит от n_0 и зависит от m_0 . При одной и той же концентрации катализатора с увеличением начальной концентрации мономера кривые должны спрямляться до больших значений x .

С использованием зависимости (17) предварительные значения a и b можно определить по углу наклона спрямленных кинетических кривых в координатах $x^2 - \varphi$. Корректировка полученных величин в случае необходимости проводится методом проб и ошибок. Указать более общие методы решения данной задачи затруднительно, так как она относится к классу задач нелинейной оптимизации, для которой в настоящее время не существует простых процедур решения. Для кинетических кривых, полученных при полимеризации МХМО при 20° , нам таким методом удалось подобрать значения $a=0,244$ и $b=1,330$, с помощью которых вполне удовлетворительно описываются экспериментальные кинетические кривые (рисунок, а).

Последовательно проводя соответствующие преобразования уравнения (15), можно получить выражение для скорости полимеризации в координатах $x - t$

$$t - t_{\text{ини}} = \frac{m_0 - a}{bn_0} \ln \frac{1}{1-x} + \frac{a}{bn_0} \frac{x}{1-x} - \frac{m_0}{bn_0} x \quad (18)$$

На рисунке, б представлены кривые полимеризации МХМО, рассчитанные по уравнению (18) с использованием найденных констант $a=0,244$

и $b=1,33$. Экспериментальные зависимости хорошо описываются расчетными кривыми.

Таким образом, несмотря на сложность рассмотренной схемы и большое число констант, процесс полимеризации удовлетворительно описывается сравнительно простыми уравнениями (17) и (18). Вид полученных уравнений свидетельствует о том, что форма кинетических кривых определяется только четырьмя параметрами: начальными концентрациями мономера и катализатора и двумя константами a и b , являющимися общими для всех кинетических кривых, полученных при постоянной температуре. Хорошее совпадение рассчитанных кривых с экспериментальными результатами свидетельствует о справедливости предлагаемой нами схемы протекания реакции полимеризации МХМО под влиянием сложной катализической системы $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$.

Определим константы скоростей элементарных реакций при полимеризации МХМО на катализической системе $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{M}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$.

Стадия инициирования. Количество активных центров, появляющихся за время dt , определяется уравнением $dn=k_{ii}n_0 m dt$. После интегрирования и усреднения по индукционному периоду получим, что за время t всего образовалось $n=k_{ii}n_0[\varphi(t)-(\varphi_{\text{инд}}/2)]$ активных центров. Это выражение дает общее количество полимерных цепей, образующихся за время t . С другой стороны, общее количество образовавшихся полимерных цепей определяется соотношением $n=m_0 x(t)/\bar{P}_n(t)$. Отсюда имеем

$$k_{ii} = \frac{m_0 x(t)}{\bar{P}_n(t) n_0 [\varphi(t) - (\varphi_{\text{инд}}/2)]} \quad (19)$$

Расчет величин k_{ii} производился для значений $x < 0,30$.

Стадия ограничения роста цепей. В соответствии со схемой, приведенной выше, при $t \leq t_{\text{инд}}$: $dR^*/dt = k_{ii}n_0 m_0 - k_0' n_3 - k_0'' n_4$.

После подстановки значения n_3 получаем

$$dR^*/dt = k_{ii}n_0 m_0 - k_0'' \left[1 + \frac{k_0'}{k_0''} \frac{k_{-p}' + k_p''}{k_p' m} \right] n_4$$

Учитывая, что $R^* = n_3 + n_4$, а $n_4 \gg n_3$, имеем $dn_4/dt = k_{ii}n_0 m_0 - k_0'' [1 + a/m_0] n_4$. Решение этого уравнения приводит к зависимости

$$n_4 = \frac{k_{ii}n_0 m_0}{k_0'' \left[1 + \frac{a}{m_0} \right]} [1 - e^{-k_0''(1+a/m_0)t}]$$

Из анализа этого уравнения следует, что стабилизация n_4 произойдет тогда, когда член $e^{-k_0''(1+a/m_0)t} \ll 1$. Поскольку стабилизация активных центров n_4 является моментом окончания индукционного периода, следовательно, $k_0''(1+a/m_0) \approx 1/t_{\text{инд}} = m_0/\varphi_{\text{инд}}$, откуда

$$k_0'' = \frac{m_0}{\varphi_{\text{инд}} \left(1 + \frac{a}{m_0} \right)}. \quad (20)$$

Стадия роста полимерных цепей. Определение величины константы скорости роста может быть проведено с использованием уравнения (17) по углу наклона стационарной части на кинетической кривой $x=F(\varphi)$. Квазилинейный участок соответствует стабилизированному состоянию, при котором, как уже было показано, концентрация активных растущих центров определяется выражением

$$n_4 = \frac{k_{ii}n_0 m_0}{k_0'' \left(1 + \frac{a}{m_0} \right)}$$

Скорость расхода мономера на стационарном участке описывается уравнением $-dm/dt = k_p'' n_4$

$$\frac{dx}{d\varphi} = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{d\varphi} = \frac{k_p'' n_4}{m_0^2} = k_p'' \frac{k_i}{k_0''} \frac{n_0}{m_0 + a},$$

откуда получаем

$$k_p'' = \frac{dx/d\varphi}{(k_i/k_0'') (n_0/m_0 + a)} \quad (21)$$

Величина $dx/d\varphi$ рассчитывалась по углу наклона линейных участков кинетических кривых в координатах $x^2 - \varphi$ (рисунок, а).

Стадия ингибиования. Воспользовавшись найденными значениями констант инициирования, роста и обрыва, нетрудно определить отношение констант $k_{\text{дб}}/k_{\text{бл}}$

$$\frac{k_{\text{дб}}}{k_{\text{бл}}} = b \frac{k_0''}{k_p'' k_i} = \frac{1,33 \cdot 0,16}{1,9 \cdot 10^3 \cdot 6,9 \cdot 10^{-4}} = 0,16$$

Найденное отношение констант показывает, что равновесие на стадии ингибиования смещено в сторону образования комплекса полимера с катализатором.

В таблице приведены определенные с использованием уравнений (19) – (21) величины констант элементарных реакций. Как и ожидалось, кон-

Величины констант элементарных реакций, определенные для полимеризации МХМО при 20° под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$

$[\text{M}]_0$ моль/л	$[\text{H}_2\text{O}]_0$	$[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3]_0$	x	$\frac{\tau}{M_n}$	Финд	$k_i \cdot 10^4$, л/моль·мин	k_O	$k_p \cdot 10^{-3}$
							мин ⁻¹	мин ⁻¹
0,55	0,003	0,01	0,046	610	--	5,5	--	1,52
0,55	0,003	0,01	0,129	610	--	7,3	--	--
0,55	0,003	0,01	0,216	720	--	6,8	--	--
0,55	0,003	0,01	0,265	714	--	7,1	--	--
0,53	0,002	0,01	0,15	750	7,0	7,4	0,17	--
0,53	0,002	0,01	0,25	760	--	7,5	--	--
0,30	0,006	0,03	--	--	2,2	--	0,13	2,0
0,50	0,006	0,03	--	--	3,75	--	0,16	2,2
1,0	0,006	0,03	--	--	4,6	--	0,17	1,7
0,55	0,003	0,02	--	--	8,5	--	0,16	--
0,273	0,0015	0,01	--	--	--	--	--	2,0
						$6,9 \pm 0,3$	$0,16 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,3$

станта скорости роста значительно превосходит константу инициирования, что объясняет низкую степень использования катализатора в актах инициирования.

Таким образом, рассмотрение кинетики полимеризации МХМО под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$ позволяет сделать заключение, что полимеризация протекает через стадию предварительного образования комплекса мономера с активными центрами, которые в свою очередь погибают по мономолекулярному механизму. Замедление скорости процесса с глубиной полимеризации объясняется протеканием реакций дезактивации катализатора образующимся полимеров. Составленная на основании этих представлений кинетическая схема и ее математическое описание позволили определить величины констант скоростей элементарных реакций. Совпадение рассчитанных зависимостей с экспериментальными является доказательством правильности наших представлений о механизме полимеризации МХМО на каталитической системе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Алексюк Л. В. Альферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., А21, № 8.
1979.
 2. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., 8, 332, 1966.
-

THE DERIVATION OF THE EQUATIONS DESCRIBING THE KINETICS OF 3-METHYL, 3-CHLOROMETHYL-OXETANE POLYMERIZATION BY THE CATALYTIC SYSTEM $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$ AND THE DETERMINATION OF THE CONSTANTS OF THE PROCESS ELEMENTARY STAGE RATES

Aleksyuk G. P., Shamanin V. V., Podolsky A. F., Alferova L. V.,
Kropachev V. A.

Summary

Mathematical description of the kinetics of 2-methyl, 2-chloromethyl-oxetane polymerization by the catalytic system $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$ is given. The equations are derived describing the relationship between the polymerization depth x and time t and also the conventional time φ . The values of the constants of elementary reactions composing the polymerization process are determined: the growth rate constant is equal to $(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$; the initiation rate constant $- (6.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ l/mole} \cdot \text{min}$; the growth termination rate constant $- (0.16 \pm 0.02) \text{ min}^{-1}$ (at the polymerization of 3-methyl, 3-chloromethyl-oxetane in a chlorobenzene solution at 20°). It is shown that the form of kinetic curves is defined by four parameters: the initial concentrations of monomer and catalyst and two independent constants $- a$ and b . The relationships $x = P(t)$ and $x = F(\varphi)$ calculated using the equations derived, well describe the kinetics of polymerization.
