

УДК 541.64:542.952

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАСПАДА ИНИЦИATORОВ
В ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛХЛОРИДА**

**Маринин В. Г., Борт Д. Н., Жильцов В. В.,
Кучанов С. И., Зверева Г. Ф., Рыбкин Э. П.**

Получены количественные соотношения, описывающие кинетику полимеризации винилхлорида в полимерной фазе при постоянном ее составе. С помощью специально разработанной аппаратуры в широком диапазоне температур и составов фазы произведены измерения константы скорости распада в полимерной фазе некоторых широко используемых при производстве поливинилхлорида инициаторов и установлена зависимость ее величины от состава фазы.

Одним из характерных признаков гетерофазной полимеризации винилхлорида (ВХ) является протекание элементарных реакций полимеризационного процесса в двух фазах: мономерной и полимерной. В случае полимеризации в массе или суспензии полимерная фаза представляет собой высококоцентрированный раствор ПВХ в ВХ. В диапазоне конверсий 0,5–60% состав полимерной фазы сохраняется практически неизменным (77% ПВХ и 23% ВХ) [1]. В области больших конверсий вплоть до завершения процесса с увеличением глубины превращения состав полимерной фазы непрерывно изменяется в сторону обогащения ее полимерным компонентом. Очевидно, что изменяющаяся вследствие этого вязкость полимерной фазы должна оказывать влияние на константы скоростей всех элементарных реакций и в том числе на константу скорости реакции распада инициатора k_2 *.

Практическое использование математической модели кинетики полимеризации ВХ в массе (суспензии) требует знания истинных значений k_2 во всем диапазоне конверсий [1]. Приводимые в литературе значения констант распада инициаторов [2, 3], применяемых для полимеризации ВХ, не могут быть использованы в качестве значений k_2 в математической модели процесса. Это связано с тем, что, с одной стороны, при их измерении в инертных растворителях наблюдается влияние химической природы среды [4], а с другой — их определение произведено в средах низкомолекулярных жидкостей с существенно более низкой вязкостью. Одновременно с этим известные методы определения констант распада инициаторов, основывающиеся на анализах текущей концентрации инициатора как прямым путем [5], так и из кинетических данных [6], не применимы в случаях, когда средой является полимерная фаза. Это связано с отсутствием надежного контроля содержания инициатора в полимере, а также с изменением вязкостных характеристик полимерной среды [7], имеющим место при возрастании конверсии.

В настоящей работе разработан оригинальный способ определения констант распада инициаторов в полимерной фазе и с его помощью пред-

* Индекс 2 при обозначении константы распада инициатора здесь, а также и в дальнейшем при обозначении других параметров в соответствии с ранее принятыми обозначениями [1] указывает на их отношение к полимерной фазе.

принята попытка определить значения констант скоростей распада в полимерной фазе некоторых широко применяемых при полимеризации ВХ термоинициаторов, таких, как ацетилциклогексилсульфонилперекись (АЦСП) и этилгексилпероксидикарбонат (ПДЭГ). В задачу работы входило также выявление зависимости значений k_2 от состава полимерной фазы.

Для проведения полимеризации в полимерной фазе использовали специальную установку. В одну из частей установки, представляющей собой калиброванный капилляр, из дозатора вакуумной системы через кран конденсировали предварительно очищенный от следов кислорода мономер. В другую часть — ампулу, соединенную с первой частью посредством капилляра и крана, загружали смесь полимера с инициатором. После вакуумирования установку переносили в терmostатирующее устройство, представляющее собой спаренный термостат, состоящий из двух секций; в одну из секций помещали калиброванный капилляр, в другую — ампулу. Температуры теплоносителя в секциях терmostатирующего устройства контролировали с точностью $\pm 0,02^\circ$. Фиксированный состав полимерной фазы задавали путем поддержания над ней определенного давления паров мономера p , регулируемого температурой капилляра с мономером; это давление всегда было ниже давления насыщенных паров ВХ p_0 , соответствующего температуре реакционной ампулы. С помощью катетометра КМ-8 наблюдали за убылью жидкого мономера в капилляре, контролируя таким образом его расход за счет полимеризации. При изготовлении исходных образцов для проведения полимеризации производили дозировку инициатора в полимерную фазу, выдерживая полимер в растворе инициатора в мономере в замкнутом сосуде при температуре 0° с последующим испарением мономера.

Для определения констант скоростей распада инициаторов в полимерной фазе были получены количественные соотношения, описывающие кинетику полимеризации только в полимерной фазе при постоянном ее составе.

Для скорости изменения массы полимера в этой фазе справедливо уравнение

$$\frac{dP_2}{dt} = k_{p2}[M_2]R_2, \quad (1)$$

где P_2 — количество молей полимера в текущий момент времени t , k_{p2} — константа скорости роста цепи в полимерной фазе, $[M_2]$ и R_2 — концентрация мономера и общее количество радикалов в полимерной фазе.

Из уравнения (1) видно, что скорость полимеризации в полимерной фазе при постоянном ее составе определяется лишь количеством в ней радикалов R_2 , так как k_{p2} и $[M_2]$ при полимеризации не меняются.

Для скорости изменения полного количества радикалов справедливо уравнение

$$\frac{dR_2}{dt} = 2k_2f_2Q_2 - \frac{k_{o2}R_2^2}{V_2} = 0, \quad (2)$$

где f_2 , k_{o2} , Q_2 — соответственно эффективность инициирования, константа скорости обрыва и количество инициатора в полимерной фазе объема V_2 .

Решая совместно уравнения (1) и (2) с учетом того, что $Q_2 = Q_{o2}e^{-k_2t}$, где Q_{o2} — начальное количество инициатора в полимерной фазе, получаем

$$\frac{dP_2}{dt} = k_{p2}[M_2] \sqrt{\frac{2k_2f_2}{k_{o2}}} Q_{o2} e^{-k_2 t} V_2 \quad (3)$$

Объем полимерной фазы V_2 можно представить как

$$V_2 = v^m M_2 + v^n P_2, \quad (4)$$

где v^m и v^n — мольные объемы мономера и полимера в полимерной фазе, M_2 — полное количество молей мономера в полимерной фазе, а массовую долю полимера α в полимерной фазе как

$$\alpha = \frac{P_2}{M_2 + P_2} \quad (5)$$

Тогда, исключив V_2 из уравнения (3) с помощью (4) и (5), получаем выражение для скорости изменения массы полимера, происходящего вследствие полимеризации мономера в объеме полимерной фазы при постоянном ее составе

$$\frac{1}{P_2(0)} \frac{dP_2}{dt} = k_{p2}[M_2] \sqrt{\frac{2k_2 f_2}{k_{o2}} \frac{Q_{o2}}{P_2(0)} \left(v_2^n + \frac{1-\alpha}{\alpha} v_2^m \right)} \times \\ \times e^{-k_2 t/2} \sqrt{\frac{P_2}{P_2(0)}}, \quad (6)$$

где $P_2(0)$ — начальное количество молей полимера.

Введем обозначения

$$x = \frac{P_2}{P_2(0)} \geq 1; \quad a = k_{p2}[M_2] \times \\ \times \sqrt{\frac{2k_2 f_2}{k_{o2}} \frac{Q_{o2}}{P_2(0)} \left(v_2^n + \frac{1-\alpha}{\alpha} v_2^m \right)},$$

тогда уравнение (6) преобразуется в дифференциальное уравнение относительно x

$$\frac{dx}{dt} = a e^{-k_2 t/2} \sqrt{x}; \quad x(0) = 1 \quad (7)$$

После интегрирования уравнения (7) получаем

$$\sqrt{x} - 1 = a/k_2 (1 - e^{-k_2 t/2}) \quad (8)$$

Для определения значения k_2 на основании экспериментальных кинетических кривых можно воспользоваться как дифференциальной формой кинетического уравнения (7), так и его интегральной формой (8). Для проведения расчетов экспериментальные кинетические кривые удобно представить в координатах $x-t$. В качестве примера на рис. 1 приведены кинетические кривые для трех различных условий полимеризации.

1. Определение k_2 по дифференциальному виду кинетического уравнения (7). После преобразований и логарифмирования уравнение (7) переходит в

$$2,3 \lg \left(\frac{dx}{dt} \frac{1}{\sqrt{x}} \right) = 2,3 \lg a - \frac{k_2}{2} t \quad (9)$$

Графические зависимости, построенные на основании соотношения (9) по данным, взятым из кинетических кривых рис. 1 (величину dx/dt находили графическим дифференцированием), во всех случаях представляли собой прямые линии. По тангенсу угла наклона прямых определяли величину k_2 . Такие зависимости приведены на рис. 2.

2. Определение k_2 по интегральному виду кинетического уравнения (8). При использовании этого способа необходимо, чтобы время эксперимента превышало хотя бы в несколько раз период полураспада инициатора. Тогда за это время величина x практически достигнет своего предельного значения $x_\infty = (1 + a/k_2)^2$, зная которое можно легко построить полулогарифмическую анаморфозу соотношения (8)

$$2,3 \lg \frac{\sqrt{x_\infty} - 1}{\sqrt{x_\infty} - \sqrt{x}} = \frac{k_2}{2} t \quad (10)$$

Обработка кинетических кривых, изображенных на рис. 1, на основе соотношения (10) показала, что действительно в координатах $2,3 \lg (\sqrt{x_\infty} - 1) / (\sqrt{x_\infty} - \sqrt{x})$ и t экспериментальные точки ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат, в соответствии с уравнением (10). Зна-

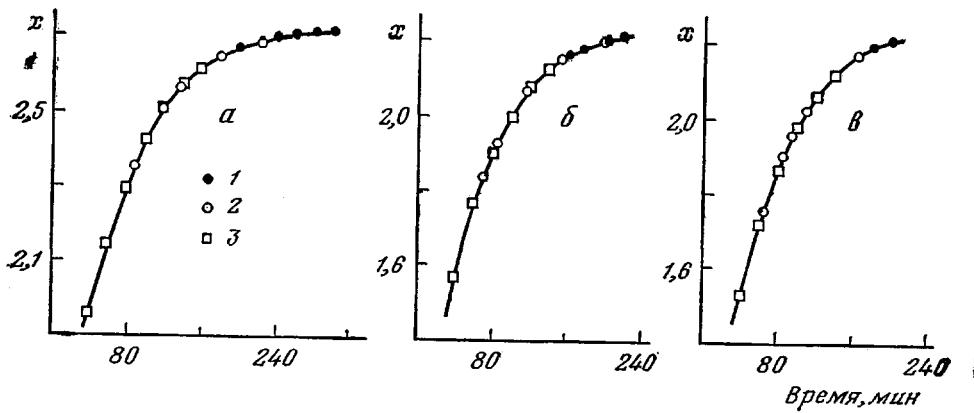


Рис. 1

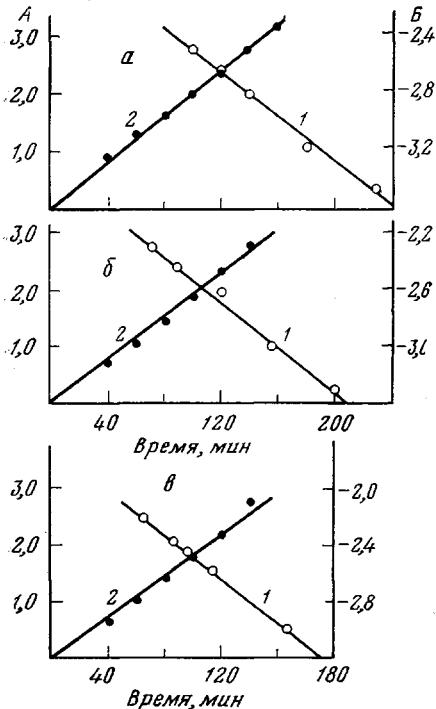


Рис. 2

Чение тангенса угла наклона этих прямых $k_2/2$ позволяет определить константу k_2 .

В таблице представлены значения k_2 , рассчитанные на основании дифференциального (7) и интегрального (8) видов кинетического уравнения для разных условий полимеризации: различных температур, типов инициаторов и составов полимерной фазы. Как следует из таблицы, значения k_2 , определенные обоими способами, хорошо совпадают между собой, что свидетельствует о правомерности теоретических количественных соотношений, предложенных для описания кинетики полимеризации в полимерной фазе с постоянным ее составом, и о достоверности результатов по определению значений k_2 . Анализ данных таблицы показывает, что найденные значения величины k_2 и энергии активации E_a исследованных инициаторов для всех выбранных температур зависят от состава полимерной фазы: с уменьшением содержания мономера в полимерной фазе k_2 уменьшается, а E_a возрастает.

Рис. 1.. Кинетические кривые полимеризации BX в полимерной фазе, протекающей при постоянном ее составе:
 $a - 70^\circ$, инициатор ПДЭГ, $p/p_0 = 0,95$; $b, c - 60^\circ$, инициатор АЦСП, $p/p_0 = 0,95$ (b) и $0,88$ (c); исходное содержание инициатора в полимерной фазе: $a - 0,028$; $b, c - 0,125\%$; 1 — экспериментальные точки, по которым строили кинетические кривые; значения ординат, по которым рассчитывали k_2 на основании выражений (7), (8), (3)

$$A = 2.3 \lg \left(\frac{dx}{dt} \frac{1}{\sqrt{x}} \right)$$

$$(1) \text{ и } B = 2.3 \lg \frac{\sqrt{x_\infty} - 1}{\sqrt{x_\infty} - \sqrt{x}} \quad (2) \text{ от времени}$$

для полимеризации BX в полимерной фазе:
 $a-c$ соответствуют кинетическим кривым рис. 1; ординаты точек на прямых рассчитаны по ординатам кинетических кривых рис. 1, обозначенных на них соответственно точками 2 (1) и 3 (2)

Значения констант скорости распада в полимерной фазе инициаторов АЦСП и ПДЭГ и энергии активации процессов распада, определенные для различных условий полимеризации ВХ

Инициатор	Относительное давление паров, p/p_0	Содержание мономера в полимерной фазе, %	$k_2 \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$					E_a распада инициатора, кал/моль
			способ расчета *			70°	60°	50°
			а	б	а	б	а	а
АЦСП	1,00 **	23,0	235	—	77,4	—	25,9	25 200
	0,95	16,5	197	—	67,0	62,5	21,0	25 700
	0,88	13,5	186	185	58,0	60,0	17,0	26 600
	0,77	9,8	173	174	50,0	52,6	15,1	27 800
	0,68	7,0	158	166	48,6	—	—	27 600
	0,48	2,5	153	—	—	—	—	—
	Бензол ***	[2]	385	—	—	—	48	—
ПДЭГ	1,00 **	23,0	72,0	—	25,2	—	—	24 300
	0,95	16,5	60,3	64,2	19,6	—	5,4	24 600
	0,88	13,5	52,4	—	16,4	—	—	26 500
	0,77	9,8	51,0	—	15,4	—	—	28 400
	0,68	7,0	42,0	—	11,3	—	—	32 700
	0,48	2,5	36,1	—	—	—	—	—
	Бензол ***	[3]	79,0	—	20,4	—	5,0	—

* а — дифференциальный; б — интегральный.

** Значения k_2 , соответствующие относительному давлению паров ВХ, равному единице, получены графическим экстраполированием приведенных в данной таблице значений k_2 , определенных при относительных давлениях, меньше единицы.

*** Данные о константах распада инициаторов в растворителях, взятые из литературных источников.

Найденные закономерности изменения значений констант распада инициаторов и энергии активации с изменением состава полимерной фазы (ее вязкости) не противоречат известным из литературы [8, 9] данным. Возрастание k_2 и уменьшение E_a с ростом содержания мономера в полимерной фазе (снижением ее вязкости) связано, по-видимому, с тем, что, с одной стороны, возрастает вероятность выхода радикалов из «клетки» путем эстафетной передачи цепи на мономер [8], а с другой — облегчается вращательное движение образующихся при распаде в клетке первичных радикалов [9].

Следует отметить, что величины констант распада, определенные другими авторами [2, 3] для исследованных инициаторов в инертных растворителях (таблица), либо несколько выше значений k_2 , определенных нами для полимерной фазы, либо близки к ним. Этот факт может свидетельствовать о влиянии вязкости среды, а также ее химической природы на значения констант распада инициаторов.

Поступила в редакцию
28 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Кучанов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., A10, 2393, 1973.
2. Е. Н. Зильберман, Получение и свойства поливинилхлорида, «Наука», 1968.
3. М. Yamada, K. Kitagawa, T. Komai, Vinyls and Polymer, 11, 38, 1971.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
6. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
7. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
8. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 166, 158, 1968.
9. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 12, 910, 1971.

THE DETERMINATION OF INITIATOR DESINTIGRATION CONSTANTS
IN THE POLYMER PHASE AT THE POLYMERIZATION
OF POLYVINYCHLORIDE

*Marinin V. G., Bort D. N., Zhiltsov V. V., Kuchanov S. I.,
Zvereva G. F., Rybkin Ye. P.*

S u m m a r y

The quantitative relationships has been obtained that describe the kinetics of vinylchloride polymerization in the polymer phase under its constant composition. Within the wide range of temperature and phase compositions using especially created technique, the measurements of the rate desintegration constant in the polymer phase are made and its dependence on the phase quantity and composition is found for some initiators, wide used in polyvinylchloride production.