

УДК 541(127+64)

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА
РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА КИНЕТИКУ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Картавых В. П., Баранцевич Е. Н., Лазров В. А.,
Иванчев С. С.*

Выведены кинетические уравнения радикальной полимеризации, учитывающие изменение объема системы в ходе процесса. Оценен вклад, вносимый изменением объема, на величину конверсии мономера и расчетные значения кинетических параметров. Сделан вывод о допустимости для большинства практических случаев использования обычных формул, не учитывающих изменения объема системы.

Существенным вкладом в экспериментальные методы определения констант полимеризации явилась работа А. Тобольского [1], где исходя из известных дифференциальных уравнений расхода инициатора и мономера

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I], \quad (1)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \left(\frac{2k_d[I]f}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2)$$

([I] и [M] — текущие значения концентраций инициатора и мономера соответственно; k_d — константа скорости распада инициатора, f — эффективность инициирования, k_p , k_t — константы скоростей роста и обрыва макрорадикалов соответственно, t — время), выведено так называемое уравнение «предельных превращений», устанавливающее вид зависимости величины конверсии мономера от длительности процесса.

Метод расчета кинетических параметров k_d и f , основанный на применении этого уравнения, оказался весьма плодотворным и получил свое дальнейшее развитие в ряде работ [2—4].

Однако в работе [1] не учитывалось, что в отличие от большинства органических реакций полимеризация протекает с заметным уменьшением объема реакционной массы, поскольку удельная плотность мономера всегда ниже соответствующей величины образующегося полимера. В связи с этим авторами работы [5] были предложены новые уравнения, учитывающие изменение объема в ходе процесса, в том числе другой вид уравнения «предельных превращений».

Обсчитав свои данные для полимеризации стирола в присутствии ДАК по этому уравнению и по уравнению, приведенному в работе [1], авторы работы [5] пришли к выводу, что пренебрежение при расчетах изменением объема системы в ходе полимеризации приводит к существенным ошибкам в определении f (ее истинное значение завышается на 30—70%) и практически не сказывается на величине k_d .

Иначе, по мнению авторов работы [5], изменение объема системы, хотя и является следствием полимеризации, тем не менее оказывает на нее весьма заметное влияние.

Однако, как показывает рассмотрение литературных данных, практически никто из исследователей при изучении кинетики радикальной полимеризации изменение объема не учитывает. В частности, устанавливая зависимость между начальной скоростью полимеризации w_0 , кинетическими параметрами системы и исходными концентрациями реагентов, авторы работ используют для скорости уравнение (2), выведенное для случая постоянства объема системы и имеющее для начальных скоростей следующий вид:

$$w_0 = -k_p [M]_0 \left(\frac{2k_d[I]_0 f}{k_t} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

при этом за экспериментальную величину скорости w берется количество полимеризующихся в единицу времени молей мономера, отнесенное к величине исходного объема системы V_0 , т. е.

$$w = -\frac{1}{V_0} \frac{dM}{dt} \quad w_0 = -\frac{1}{V_0} \frac{dM}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0}, \quad (4)$$

где M — количество молей мономера в системе.

Такое приближение кажется вполне оправданным, поскольку соответствующие эксперименты проводятся до неглубоких конверсий и, следовательно, приводят к крайне незначительным изменениям объема.

Однако если найти величину w_0 из уравнений работы [5], описывающих процесс с учетом изменения объема, то получим для начальной скорости несколько иное выражение.

Действительно, согласно работе [5]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{h(1-x)(1-\alpha x)^{1/2}}{1-\alpha} e^{-k_d t/2}, \quad (5)$$

где x — конверсия мономера, α — контракция*, $h = k_p \left(\frac{2k_d[I]_0 f}{k_t} \right)^{1/2}$.

Выражая x через $[M]V$

$$x = \frac{[M]_0 V_0 - [M]V}{[M]_0 V_0}, \quad (6)$$

где V — объем системы при концентрации мономера $[M]$, заменяя $d([M]V)$ на dM , с учетом выражений (4) получим

$$w_0 = -\frac{k_p}{1-\alpha} [M]_0 \left(\frac{2k_d[I]_0 f}{k_t} \right)^{1/2} \quad (7)$$

В табл. 1 приведены данные расчетов начальных скоростей полимеризации изопрена в присутствии 4,4'-азо-бис-(4-цианвалериановой кислоты) (АЦВК) по формулам (3) и (7) в условиях, совпадающих с описанными в работе [6].

Значения используемых при расчетах констант взяты из работ [4, 6] ($k_p/k_t^{1/2} = 3,56 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·с)^{1/2} [4], $f=0,625$; $k_d=0,525 \cdot 10^{-4}$ 1/c, $\alpha=0,292$, $c_m=0,544$ [6]), где они определялись независимо друг от друга и принципиально разными методами.

Представленные в табл. 1 результаты дают основание сделать вывод, что формулы работы [5] описывают процессы радикальной полимеризации весьма неточно. Нами был проведен анализ исходных уравнений, используемых в этой работе, и установлена их ошибочность.

Действительно, если учитывать изменения объема системы в ходе процесса, уравнение материального баланса по концентрации мономера

* При проведении полимеризации в растворе во всех формулах, где используется величина α , вместо нее надо брать величину αc_m (c_m — объемная доля мономера в исходной реакционной массе при температуре полимеризации).

[M] примет вид

$$\frac{d([M]V)}{dt} = -V k_p [M] \left(\frac{2k_d[I]f}{k_t} \right)^{1/2} \quad (8)$$

или

$$V \frac{d[M]}{dt} + [M] \frac{dV}{dt} = -V k_p [M] \left(\frac{2k_d[I]f}{k_t} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Для частного случая $V=\text{const}$ ($dV/dt=0$) последнее уравнение преобразуется в уравнение (2).

Очевидно, что подстановка выражений $[M]=\varphi(V)$ и $[I]=\varphi(V)$ в уравнение (2), являющееся частным видом уравнения материального баланса

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения начальных скоростей полимеризации изопрена в присутствии АЦВК
($[M]=5,03$ моль/л, 70°)

$[I]_0 \cdot 10^2$, моль/л	$w_0^{(3)} \cdot 10^5$	$w_0^{(7)} \cdot 10^5$	$w_0 \cdot 10^5$ (эксперимент [6])	$\frac{w_0^{(3)} - w_0}{w_0} \cdot 100, \%$	$\frac{w_0^{(7)} - w_0}{w_0} \cdot 100, \%$
	моль/л·с	моль/л·с			
0,634	1,15	1,37	1,10	4,5	24,5
1,31	1,66	1,97	1,80	-7,8	9,4
4,14	2,95	3,51	3,01	-2,0	16,6
2,12	2,11	2,51	1,98	6,6	26,8
2,91	2,47	2,94	2,28	8,3	28,9
3,28	2,63	3,13	2,78	-5,4	12,6
2,81	2,43	2,89	2,39	1,7	20,9
				Cp. 0,84	Cp. 20,0

Приложение. $w_0^{(3)}$ и $w_0^{(7)}$ — начальные скорости полимеризации, рассчитанные по уравнениям (3) и (7) соответственно.

(8) (как это сделано в работе [5]) не дает истинного описания процесса при изменении объема, так как при этом в выражении (9) не учитывается член $[M] \frac{dV}{dt}$.

Подставляя в уравнение (8) выражение $[M]V$ из равенства (6), а также учитывая, что

$$[I] = [I]_0 \frac{e^{-k_d t}}{1-\alpha x}, \quad (10)$$

после преобразований получим для конверсии выражение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{h(1-x)}{(1-\alpha x)^{1/2}} \cdot e^{-k_d t/2}, \quad (11)$$

существенно отличающееся от уравнения (5), приведенного в работе [5]. Следует отметить, что если из равенства (11) найти w_0 , как это делалось для уравнения (5), то получим выражение (3), которое хорошо описывает экспериментальные данные по начальным скоростям полимеризации (табл. 1).

После интегрирования уравнения (11) и определения постоянной интегрирования получаем

$$2(y-1) + a \ln \frac{y-a}{y+a} = a \ln \frac{1-a}{1+a} + \frac{2h}{k_d} (e^{-k_d t/2} - 1), \quad (12)$$

где $y = (1-\alpha x)^{1/2}$, $a = (1-\alpha)^{1/2}$.

В отсутствие гель-эффекта (когда $t \rightarrow \infty$) конверсия достигает предельного значения x_∞ , поэтому

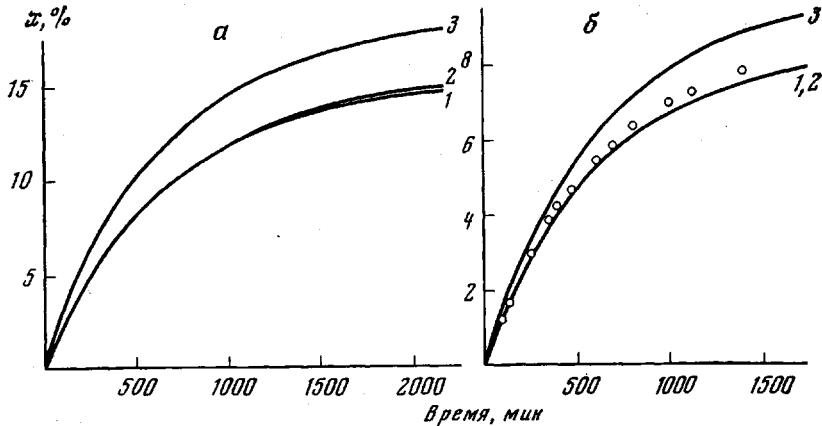
$$2(y_\infty - 1) + a \ln \frac{y_\infty - a}{y_\infty + a} = a \ln \frac{1-a}{1+a} - \frac{2k_d}{k_d} \quad (13)$$

Комбинируя выражения (12) и (13) и логарифмируя, получим

$$-\ln \left[\ln \frac{y_\infty + a}{y_\infty - a} + \ln \frac{y_i - a}{y_i + a} + \frac{2}{a} (y_i - y_\infty) \right] = \ln \frac{ak_d}{2h} + k_d \frac{t_i}{2}, \quad (14)$$

где y_i — значение y при $t=t_i$.

Последнее выражение представляет собой более общую (учитывающую изменение объема системы) форму уравнения «предельных превращений»



Изменение конверсии бутадиена (а) и изопрена (б) при полимеризации в присутствии АЦВК при 70°, рассчитанное по формулам работы [1] (1), (11) (2) и (5) (3)

а: $k_d = 0,458 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $f = 0,68$; $k_p/k_t^{1/2} = 3,44 \cdot 10^{-3} (\text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$ [4]; $[I]_0 = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $c_m = 0,528$; $\alpha = 0,387$; б: $[I]_0 = 0,634 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $c_m = 0,535$; $\alpha = 0,292$; точки — экспериментальные данные

Тобольского [1], к которому уравнение (14) (как и следовало ожидать) сводится при $\alpha=0$.

Вид нашей обобщенной формулы также позволяет из имеющихся экспериментальных данных «конверсия мономера — время полимеризации» графически рассчитывать кинетические параметры k_d и f : k_d определится как тангенс угла наклона прямой в координатах $-\ln \left[\ln \frac{y_\infty + a}{y_\infty - a} + \ln \frac{y_i - a}{y_i + a} + \frac{2}{a} (y_i - y_\infty) \right] - \frac{t_i}{2}$, а f находится из величины отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат.

Чтобы проиллюстрировать особенности протекания процесса, обусловленные изменением объема, мы провели численное интегрирование дифференциального уравнения (11) и аналогичного ему выражения, не учитывающего изменения объема [1]. Значения кинетических параметров были взяты из работы [4] для случая полимеризации бутадиена в присутствии АЦВК, поскольку для этого мономера характерна довольно значительная контракция (0,387 при 70°).

Результаты приведены на рисунке. Здесь же для сравнения указаны результаты расчета по уравнению (5), взятому из работы [5].

Аналогичные кривые получены и для полимеризации изопрена в присутствии АЦВК (рисунок, б). Значения кинетических параметров брали

из работ [4, 6], где они были вычислены независимыми методами, не связанными с определением величины конверсии мономера.

Представленные данные позволяют сделать ряд выводов.

1. Расчет по выведеному нами уравнению (11) точнее описывает реальный процесс, чем расчет по уравнению (5), предложенному в работе [5], и позволяет получать значения конверсии, близкие к экспериментальным.

2. Значения конверсии, вычисленные по формулам, учитывающим изменение объема (11) и не учитывающим его, как следует из рисунка,

Таблица 2
Относительное увеличение конверсии, обусловленное изменением объема системы в ходе процесса

α	Значение $\frac{x-x'}{x} \cdot 100\% \text{ при } x, \text{ равном}$					
	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	0,90
0,05	0,13	0,34	0,43	0,53	0,57	0,43
0,10	0,33	0,63	0,91	1,06	1,07	0,81
0,20	0,67	1,32	1,83	2,19	2,25	1,74
0,30	1,05	2,00	2,81	3,35	3,50	2,78
0,40	1,40	2,71	3,79	4,57	4,83	3,95
0,50	1,77	3,41	4,80	5,83	6,26	5,29
0,60	2,13	4,13	5,84	7,16	7,82	6,85

практически совпадают. Вследствие этого, по-видимому, справедливо и обратное: константы k_d и f , найденные из уравнения (14), близки к значениям этих величин, найденным из уравнения «предельных превращений», не учитывающего изменение объема.

Количественно оценить влияние изменения объема системы на глубину протекания полимеризации можно следующим образом. Для гипотетического случая радикальной полимеризации, протекающей без изменения объема, при $\alpha=0$ уравнение (11) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = h(1-x)e^{-k_{dt}/2} \quad (15)$$

Из вида уравнений (11) и (15) следует, что скорость изменения конверсии во всем диапазоне ее значений больше в случае уменьшения объема системы, поэтому, очевидно, и величина самой конверсии в этом случае будет больше.

Из сопоставления выражений (11) и (15) для одного и того же момента времени имеем

$$\frac{dx}{dx'} = \frac{1-x}{(1-\alpha x)^{1/2}(1-x')},$$

где x' — конверсия указанного выше гипотетического случая полимеризации при $\alpha=0$. Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$x' = 1 - \exp \left\{ 2[(1-\alpha x)^{1/2} - 1] + (1-\alpha)^{1/2} \ln \left[\frac{1+(1-\alpha)^{1/2}}{1-(1-\alpha)^{1/2}} \cdot \frac{(1-\alpha x)^{1/2} - (1-\alpha)^{1/2}}{(1-\alpha x)^{1/2} + (1-\alpha)^{1/2}} \right] \right\}.$$

Очевидно, что при протекании полимеризации до конверсии мономера x относительная доля ее, обусловленная уменьшением объема, равна $\frac{x-x'}{x}$.

Из проведенных расчетов для широкого диапазона контракций и конверсий (табл. 2) видно, что изменение объема в ходе полимеризации оказывается на конверсии весьма незначительно, и в большинстве случаев при обработке кинетических опытов радикальной полимеризации можно

пользоваться ранее выведенными формулами [1], не учитывающими изменение объема в ходе процесса. И только в некоторых случаях (при проведении полимеризации мономеров, характеризующихся большим значением контракции) при больших концентрациях мономера и значительных его конверсиях, надо пользоваться выведенными в этой работе формулами (11) — (14).

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

Охтинское Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5927, 1958.
2. A. B. Хачатурьянц, Высокомолек. соед., Б13, 723, 1971.
3. Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Высокомолек. соед., А18, 467, 1976.
4. В. П. Карташых, В. А. Драч, Е. Н. Баранцевич, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., А19, 1226, 1977.
5. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1277, 1960.
6. Т. А. Тихе, Е. Н. Баранцевич, В. П. Карташых, Д. Г. Брыль, Высокомолек. соед., Б16, 255, 1974.

ON THE INFLUENCE OF THE CHANGE OF THE VOLUME IN THE REACTION SYSTEM ON THE KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION

Kartavykh V. P., Barantsevich Ye. N., Lavrov V. A., Ivanchev S. S.

Summary

The kinetic equations of radical polymerization have been derived taking into account the change of the volume in a system during the process. The influence of the change of the volume on the monomer conversion and kinetic parameters was evaluated. It was concluded that for the most practical cases of usual equations utilization the change of the volume can be neglected.
