

УДК 541(127+64):542.952

РЕОКИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Куличихин С. Г., Малкин А. Я.

Рассмотрены кинетические закономерности и реологические свойства полимеризующихся систем, получены конкретные математические соотношения, описывающие нарастание вязкости реакционных масс в процессах радикальной полимеризации. Полученные выводы подтверждены имеющимися в литературе экспериментальными данными по радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола.

Реакции образования полимерных молекул сопровождаются значительным ростом вязкости реакционной среды, причем диапазон изменения вязкости, как правило, составляет многие десятичные порядки. Характер изменения вязкости, влияющий на ход полимеризации и его аппаратурно-технологическое оформление, определяется механизмом и конкретными особенностями тех или иных реакций. Однако, к сожалению, немногочисленные исследования, посвященные изменению реологических свойств полимеризующихся масс, ограничиваются лишь регистрацией наблюдаемой зависимости вязкости во времени $\eta(t)$ или от степени превращения $\eta(\beta)$. Между тем существование связи между характером нарастания вязкости реакционной среды и кинетическими закономерностями конкретных реакций дает основание для целенаправленного варьирования основных кинетических факторов: температуры, состава реакционной среды, концентрации реагентов и фазового состояния системы.

Такой подход требует установления количественной связи между механизмом и кинетикой реакции полимеризации и характером нарастания вязкости. Эта программа была реализована и экспериментально подтверждена для процесса ионной полимеризации с неизменяющимся числом активных центров роста макромолекул [1, 2]. Задача настоящей работы — развитие реокинетического подхода применительно к широко распространенному классу реакций радикальной полимеризации и экспериментальная проверка теоретических результатов при помощи имеющихся в литературе экспериментальных данных относительно характера роста вязкости при некоторых типичных реакциях радикальной полимеризации, что дает основания для общего методологического подхода к вискозиметрическому анализу процессов радикальной полимеризации.

Этот подход основан на комбинировании известных кинетических закономерностей реакций полимеризации и существующих представлений об общих законах проявления реологических свойств растворов полимеров, каковыми являются реакционные массы. Этот комбинированный подход позволил получить новые результаты, касающиеся характера роста вязкости при полимеризации и влияния на него основных параметров процесса.

Возрастание вязкости реакционной среды в полимеризационных процессах определяется как увеличением молекулярной массы образующегося полимера, так и повышением его содержания в полимеризующейся массе. Закономерности изменения молекулярной массы и концентрации

полимера в реакционной системе зависят от кинетики и механизма реакции полимеризации [3]. В общем случае реакционную массу следует рассматривать как раствор образующегося полимера в исходном мономере и применяемых растворителях. Вязкость такого раствора является функцией средней длины цепи образующегося полимера \bar{N} и его концентрации ϕ : $\eta = f(\bar{N}, \phi)$. Массовая доля образующегося полимера в реакционной системе ϕ равна степени конверсии мономера, т. е. $\phi = \beta = ([M]_0 - [M]) / [M]_0$, где $[M]_0$ — исходная, а $[M]$ — текущая концентрация мономера.

В ряде случаев, в частности при термическом инициировании, текущая концентрация инициатора $[I]$ выражается следующим образом:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_{in}t), \quad (1)$$

где $[I]_0$ — начальная концентрация инициатора, k_{in} — константа скорости реакции инициирования, t — время.

Вязкость однофазного полимерного раствора, каковым является гомогенная реакционная масса, можно записать следующей формулой:

$$\eta = K \beta^b \bar{N}^a, \quad (2)$$

где K , a и b — константы, \bar{N} — степень полимеризации.

В радикальных процессах без учета реакции передачи цепи и при ее обрыве путем соединения радикалов изменения среднечисловой степени полимеризации \bar{N} и конверсии β описываются следующими выражениями [4, 5]:

$$\bar{N} = \frac{[M]_0 \beta}{[I]_0 (1 - e^{-k_{in}t})} \quad (3)$$

$$-\ln(1 - \beta) = \frac{2\sqrt{f} k_p}{k_0^{1/2} k_{in}^{1/2}} [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_{in}t}), \quad (4)$$

где k_p и k_0 — константы роста и обрыва цепи соответственно, f — эффективность инициатора.

Тогда можно записать выражения, характеризующие изменения вязкости реакционной массы при выборе в качестве независимого аргумента величины степени превращения β или времени t

$$\eta = K \beta^b \left[\frac{[M]_0 \beta}{[I]_0 (1 - e^{-k_{in}t})} \right] \quad (5)$$

или

$$\eta = K_1 [I]_0^{-a} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2\sqrt{2f} k_p}{k_0^{1/2} k_{in}^{1/2}} [I]_0^{1/2} (1 - e^{-1/2 k_{in}t}) \right] \right\} [1 - \exp(-k_{in}t)]^{-a}, \quad (6)$$

где $K_1 = K [M]_0^a$.

Таким образом, если известны значения констант элементарных реакций и реологические свойства раствора полимера в собственном мономере или в использованном растворителе, применение формулы (6) делает возможным полное реологическое описание изменения вязкости реакционных сред при радикальной полимеризации.

Приведенные выше полные выражения могут быть существенно упрощены. Разлагая в ряды входящие в эти выражения функции и ограничиваясь линейными слагаемыми (при $\beta \ll 1$ и $k_{in}t \ll 1$) при условии неизменности молекулярной массы образующегося полимера и линейного возрастания выхода на начальных этапах реакции [4, 5], получим формулу, описывающую изменение вязкости реакционной массы со степенью пре-

вращения

$$\eta = \theta \beta^b, \quad (7)$$

где $\theta = K_1 \left(\frac{k_p}{k_0^{1/2}} \sqrt{2f} k_u^{-1/2} [I]_0^{-1/2} \right)^a$ — константа.

Если рассматривать изменение вязкости во времени, то можно записать

$$\eta = \theta_1 t^b, \quad (8)$$

где $\theta_1 = K_1 \left(\frac{k_p}{k_0^{1/2}} \sqrt{2f} \right)^{a+b} (k_u [I]_0)^{1/2(b-a)}$.

Приведенные выше формулы в достаточно простом виде описывают процесс нарастания вязкости на начальных этапах радикальной полимеризации и позволяют количественно выявить роль основных определяющих факторов: значений кинетических констант и концентрации инициатора. Естественно, что они не относятся к глубоким стадиям превращения, когда имеют место эффекты автоускорения, обусловленные образованием гель-фракции, и вызванное этим изменение кинетических констант.

Рассмотрим следствия, вытекающие из полученных закономерностей, относительно роли концентрации инициатора $[I]_0$ и температуры проведения изотермической полимеризации T . Величина $[I]_0$ входит в константы θ и θ_1 формул (7) и (8) и, если ее влияние выразить в явном виде, то формулы (7) и (8) можно записать следующим образом:

$$\eta = \theta' [I]_0^{1/2(a)} \beta^b \quad (9)$$

и

$$\eta = \theta'_1 [I]_0^{1/2(b-a)} t^b, \quad (10)$$

где θ' и θ'_1 — константы, физический смысл которых легко устанавливается из записанных выше формул.

Таким образом, при $\beta = \text{const}$ $\eta \sim [I]_0^{1/2a}$, а при $t = \text{const}$ $\eta \sim [I]_0^{1/2(b-a)}$, где показатель a характеризует влияние молекулярной массы на вязкость раствора полимера в выбранном растворителе или собственном мономере, а b — влияние концентрации.

Температура проведения реакции по-разному влияет на выход и молекулярную массу образующегося полимера. Если сравнивать вязкость при постоянной степени превращения и учесть, что величины K_1 , k_p , k_u и k_i , входящие в выражение (7), могут быть представлены в виде экспоненциальных функций температуры, то оказывается, что

$$\eta \sim \exp \left[E_\eta + a \left(E_p - \frac{1}{2} E_0 - \frac{1}{2} E_i \right) / RT \right], \quad (11)$$

где E_η — энергия активации процесса вязкого течения, E_u , E_p , E_0 — энергия активации реакции инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Тогда можно найти некоторое «эффективное» значение энергии активации процесса нарастания вязкости при некотором произвольно выбранном значении $\beta = \text{const}$. При построении зависимости $\eta(\beta)$ от T в координатах $\ln \eta - T^{-1}$ при $\beta = \text{const}$ энергия активации определится следующим образом:

$$E_\beta = E_\eta + a \left(E_p - \frac{1}{2} E_0 - \frac{1}{2} E_i \right) \quad (12)$$

Если сравнивать температурные зависимости значений β , отвечающих изовязким состояниям реакционных масс, то при построении этих зависимостей в координатах $\ln \beta - T^{-1}$ (при $\eta = \text{const}$) выражение для «эффективной» энергии активации приобретает следующий вид:

$$E'_{\eta} = - \frac{E_\eta + a \left(E_p - \frac{1}{2} E_0 - \frac{1}{2} E_i \right)}{b} \quad (13)$$

При рассмотрении температурной зависимости вязкости реакционной массы при фиксированном значении времени полимеризации $t=\text{const}$ (т. е. при построении зависимости $\ln \eta - T^{-1}$ при $t=\text{const}$) энергия активации определяется как

$$E_t = E_\eta + (a + b) \left(E_p - \frac{1}{2} E_0 \right) + \frac{1}{2} (b - a) E_a \quad (14)$$

Для наиболее важного для практики случая температурная зависимость времени достижения определенного уровня вязкости $\eta^*=\text{const}$ опре-

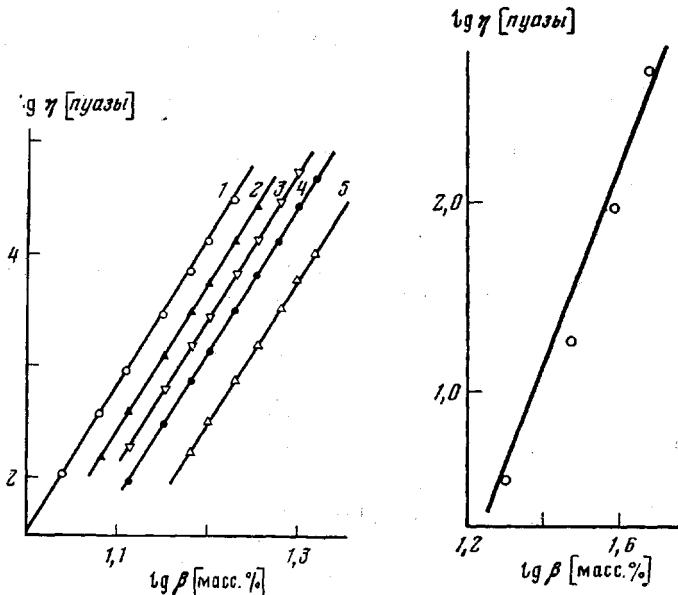


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости реакционной массы при радикальной полимеризации метилметакрилата от степени превращения при концентрациях перекиси бензоила 0,02 (1); 0,05 (2); 0,075 (3); 0,1 (4); 0,15 масс. % (5); 50°

Рис. 2. Зависимость вязкости реакционной массы от степени превращения в процессе радикальной полимеризации стирола при 100°

деляется «эффективной» энергией активации, которая вычисляется следующим образом:

$$E''_\eta = - \frac{E_\eta + (a + b) \left(E_p - \frac{1}{2} E_0 \right) + \frac{1}{2} (b - a) E_a}{b} \quad (15)$$

Эти результаты, в частности, показывают, что эмпирический подход к расчету энергии активации реохимических процессов, предложенный в работе [6], вообще говоря, некорректен.

Таким образом, понятие об энергии активации становится неоднозначным в зависимости от того, каковы условия сравнения и что представляют собой величины, температурная зависимость которых рассматривается.

Полученные формулы и соотношения допускают экспериментальную проверку, что и будет рассмотрено дальше.

Экспериментальные работы, в которых приводятся данные по изменению реологических свойств реакционных сред в процессах радикальной полимеризации немногочисленны. Сведения, приводимые в литературе, практически ограничены полимеризацией эфиров метакриловой кислоты

(см., например, работы [7, 8]) и стирола [9]. Ниже будут обсуждаться основные экспериментальные результаты, относящиеся к процессам образования ПММА [7, 8] и ПС [9]. Во всех случаях речь идет о полимеризации в массе, т. е. в среде собственного мономера. При проведении полимеризации в растворителе следовало бы рассматривать раствор полимера в смеси растворителей, состоящей из низкомолекулярной жидкости и исходного мономера, причем необходимо учитывать, что состав такой смеси будет непрерывно меняться по ходу полимеризации за счет исчерпания

$\lg \eta$ [пуазы]

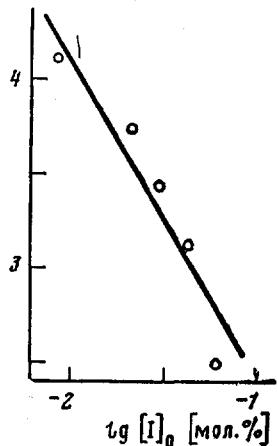


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости реакционной массы в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата от начальной концентрации инициатора ($T=50^\circ$; $\beta=16\%$)

$\lg M$

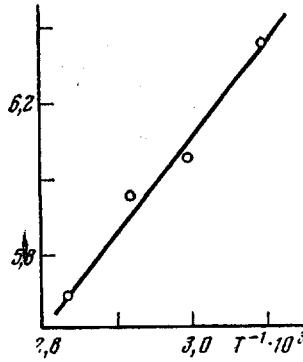


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость молекулярной массы ПММА от температуры проведения полимеризации; $[I]_0=0,2$ масс. %

мономера. В цитируемых работах экспериментальные данные представлены в виде зависимости наибольшей ньютоновской вязкости полимеризующейся массы от степени превращения $\eta(\beta)$.

Прежде всего остановимся на вопросе о влиянии $[I]_0$ и температуры на характер нарастания вязкости, что позволяет определить численные значения показателей a и b и сравнить их со значениями, полученными при независимых исследованиях реологических свойств растворов полимеров в собственных мономерах. Величины параметров a и b определяют зависимость вязкости реакционной массы от времени, степени превращения, начальной концентрации инициатора и температуры проведения изотермической полимеризации (формулы (7–15)). Поэтому независимое определение этих величин из разнородных экспериментов и сопоставление их между собой служит критерием справедливости полученных теоретических результатов.

Значения a и b из реокинетических данных определяются при построении зависимостей $\eta([I]_0)$ при $\beta=\text{const}$ и $\eta(\beta)$ при $[I]_0=\text{const}$ в двойных логарифмических координатах. На рис. 1 приведены зависимости $\eta(\beta)$ для процесса радикальной полимеризации метилметакрилата (построенные из экспериментальных данных, приведенных в работе [8]), а на рис. 2 – радикальной полимеризации стирола (по данным работы [9]). Полученные прямые отвечают концентрационной зависимости вязкости с показателем степени b , равным для ПММА 12,8 для ПС 5,5. Эти величины практически совпадают с результатами независимых исследований реологических свойств растворов ПММА в метилметакрилате [10] и ПС в стироле [11].

Величину показателя a определяли путем построения зависимости $\eta([I]_0)$ при $\beta=\text{const}$ для ПММА, что основано на использовании формулы (9) (рис. 3, экспериментальные данные из работы [8]). Эта зависимость подчиняется степенному соотношению $\eta \sim [I]_0^{-1,7}$, что соответствует $a=3,4$. Это очень хорошо согласуется с обычным «универсальным» значением показателя a в зависимости расплавов и концентрированных растворов полимеров от их молекулярной массы [12].

Рассмотрим теперь температурную зависимость характера нарастания вязкости реакционной массы в процессе радикальной полимеризации по

$$\eta \cdot 10^{-4}, \text{ пазы}$$

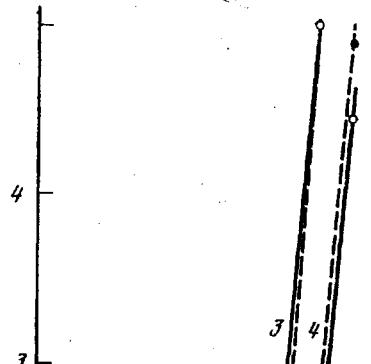


Рис. 5. Зависимость вязкости реакционной массы при $\beta=\text{const}=18\%$ и степени превращения при $\eta=\text{const}=5 \cdot 10^3$ пазы от температуры проведения полимеризации метилметакрилата, $[I]_0=0,2$ масс. %

Рис. 6. Зависимость вязкости реакционной массы от степени конверсии метилметакрилата при концентрациях перекиси бензоила 0,02 (1); 0,05 (2); 0,075 (3); 0,1 (4); 0,15 масс. % (5). Штриховые линии — расчетные данные

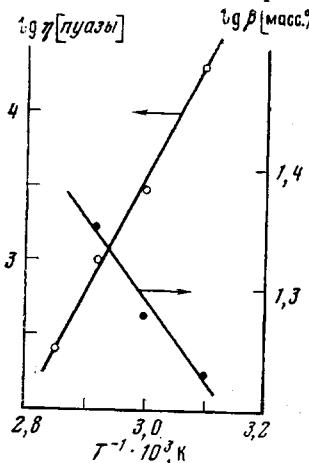


Рис. 5

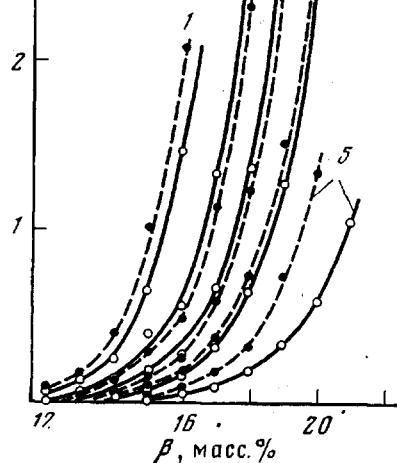


Рис. 6

величинам эффективной энергии активации при помощи формул (12) и (13). Температурная зависимость вязкости реакционной массы при некотором произвольно выбранном постоянном значении степени превращения определяется величинами энергий активации вязкого течения, реакций инициирования, роста и обрыва цепи. Совокупность температурных зависимостей констант инициирования, роста и обрыва цепи определяет изменение молекулярной массы образующегося полимера при изменении температуры проведения полимеризации, и энергию активации этого процесса можно записать следующим образом:

$$E_N = E_p - \frac{1}{2} E_0 - \frac{1}{2} E_n$$

При реакции образования ПММА, инициируемой перекисью бензоила, эта величина, определяемая при помощи экспериментальных данных из работы [8], составляет 11,5 ккал/моль (рис. 4), что хорошо согласуется с литературными данными ($E_a=30$ ккал/моль, $E_p-1/2E_0=4,5-5$ ккал/моль [5]). Величина E_b , определенная построением $\ln \eta - T^{-1}$ (рис. 5), оказалась равной 34 ккал/моль. Это значение удовлетворяет формуле (12) при $a=3,4$ и энергии активации вязкого течения $E_\eta = 5-6$ ккал/моль. Последняя величина отвечает экспериментальным данным, реально полученным для средней области составов растворов ПММА в своем мономере [10]. Рассмотрение изменения величины степени превращения при варьировании температуры (рис. 5) для достижения постоянного уровня вязкости дает значение $E'_\eta=2,5-3$ ккал/моль, отвечающее формуле (13) при значениях $a=3,4$ и $b=13$.

Таким образом, проведенный анализ дает значения параметров a и b , согласующиеся с полученными значениями при независимых реологических измерениях, что подтверждает справедливость развиваемых теоретических положений относительно закономерностей изменения вязкости в процессах радикальной полимеризации. Однако, помимо этого, формулы (7) и (8) допускают возможность априорного количественного расчета изменения вязкости во времени или в зависимости от степени превращения при различных температурах. Такой расчет был выполнен для радикальной полимеризации метилметакрилата в блоке при различных концентрациях инициатора — перекиси бензоила. Расчет изменения вязкости в процессе полимеризации возможен при известных значениях констант элементарных реакций и реологических зависимостей вязкости раствора полимера в своем мономере от концентрации и молекулярной массы. Имеющиеся в литературе данные [10, 13] позволили определить эту зависимость для растворов ПММА в метилметакрилате

$$\lg \eta = -32,0 + 12,8 \lg \beta + 3,4 \lg M \quad (16)$$

Кинетические константы полимеризации метилметакрилата при 50° равны $k_p/k_0^{1/2} = 0,084$ [14], $f=0,9$ [5], $k_a=0,7 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ (в работе [4] приведены значения k_a при 60° и дана энергия активации, что позволяет найти k_a при 50°).

Результаты расчета и их сопоставление с экспериментальными зависимостями приведены на рис. 6. Приведенные данные показывают хорошее совпадение теоретических и экспериментальных зависимостей $\eta(\beta)$. Некоторое расхождение при высоких [I]₀ может быть обусловлено рекомбинацией радикалов инициатора и неучитываемым снижением фактора эффективности инициирования f .

Таким образом, совпадение известных экспериментальных данных с предложенными теоретическими соотношениями показывает, что разработанный реохимический подход к анализу изменения вязкости при радикальной полимеризации правильно передает основные наблюдаемые закономерности процесса и позволяет количественно предсказать характер роста вязкости реакционных сред при гомогенной полимеризации в зависимости от основных факторов: концентрации инициатора, температуры и времени, исходя из общих закономерностей проявления вязкостных свойств растворов полимеров. Полученные соотношения также делают возможным решение «обратной задачи», а именно определение кинетических констант реакции полимеризации на основании экспериментально регистрируемых зависимостей изменения вязкости реакционных масс.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
9 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Куличихин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, А. Я. Малкин, Докл. АН СССР, 243, 700, 1978.
- А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, Высокомолек. соед., A21, 2112, 1979.

3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
 4. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопян, Кинетика полимеризационных процессов, «Химия», 1978.
 5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
 6. Ю. С. Черкинский, Высокомолек. соед., A19, 459, 1977.
 7. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, М. А. Чекушина, Труды по химии и хим. технологии, вып. 3, 122, 1965.
 8. Д. Н. Емельянов, Докторская диссертация, МГУ, 1979.
 9. С. А. Городинская, Н. В. Айриасян, Ю. И. Трохин, Вестник Киевского политехн. ин-та, серия химич. машиностроения и технологии, 1974, № 11, 32.
 10. Л. И. Мясникова, Кандидатская диссертация, Горьковск. гос. ун-т, 1974.
 11. I. Joshiaki, J. L. White, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2997, 1974.
 12. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1975.
 13. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, И. В. Чекмодаева, В. А. Рослякова, Н. А. Шабадина, Высокомолек. соед., B12, 192, 1970.
 14. Н. А. Платэ, А. Г. Пономаренко, Высокомолек. соед., A16, 2635, 1974.
-

REOKINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION PROCESSES

Kulichikhin S. G., Malkin A. Ya.

Summary

Kinetic regularities and rheological properties of polymerizable systems have been considered and concrete mathematical relationships describing the growth of reagents viscosity during radical polymerization have been obtained. These conclusions were confirmed by experimental data known in literature on the radical polymerization of methyl methacrylate and styrene.
