

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 4

УДК 541(127+64)

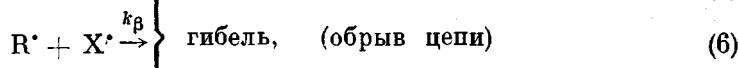
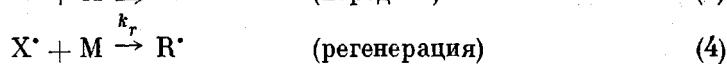
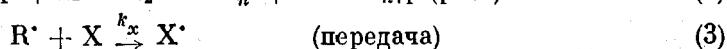
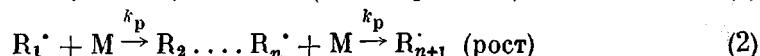
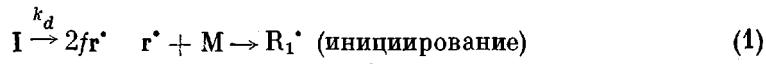
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ИНГИБИРОВАННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПО ЗАВИСИМОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СКОРОСТИ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИATORА И МОНОМЕРА**

Смирнов Б.Р.

Для ингибиции радикальной полимеризации с регенерацией цепи на радикалах ингибитора рассчитаны зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера. Предложено решение обратной кинетической задачи с использованием этих зависимостей, в том числе для случая, когда скорость неингибиции полимеризации неизвестна (мономер содержит примесный ингибитор или в молекуле мономера наряду с полимеризационноспособными имеются также ингибирующие функциональные группы). Рассмотрены вопросы планирования эксперимента.

Обычным методом определения кинетических параметров при ингибиции полимеризации является получение зависимостей скорости полимеризации от концентрации ингибитора. Однако в некоторых случаях получить такую зависимость невозможно. Например, нередко исследователя интересует вопрос — является ли данная система кинетически чистой, т. е. содержит она случайный ингибитор или нет? В этом случае концентрация ингибитора нам неизвестна, и поскольку мы не располагаем заведомо чистым мономером, варьировать концентрацию ингибитора нельзя. Другой часто встречающийся случай — мономер, содержащий ингибирующие группы (например, аллильные мономеры, α -метилстирол, нитrostиролы и др.). В этом случае нельзя варьировать концентрацию ингибитора, не меняя концентрации мономера. В некоторых случаях (как мы покажем ниже), когда существенной становится регенерация цепи на радикалах ингибитора, нельзя получить полный набор кинетических параметров ингибиции полимеризации, изменяя в эксперименте только концентрацию ингибитора. Высказанное побудило нас рассмотреть теоретически зависимость скорости ингибиции полимеризации от концентрации инициатора и мономера и предложить алгоритм определения кинетических параметров по этой зависимости.

Формулировка задачи. Мы рассматриваем следующую кинетическую схему радикальной полимеризации в присутствии ингибитора:



где I, M, X обозначены инициатор, мономер и ингибитор, а r^{\cdot} , R^{\cdot} , X^{\cdot} — радикал инициатора, растущий полимерный радикал и радикал ингибито-

ра, f – эффективность инициирования. В нашей предыдущей работе [1] было показано, что в приближении квазистационарности по R' и X' и достаточно длинных материальных цепей (среднечисленная степень полимеризации $\bar{P}_n \geq 20$) коэффициент ингибиования γ , определенный как отношение скоростей ингибиированной w_x и неингибиированной полимеризации w_0 при $[I]$, $[M] = \text{const}$ является функцией трех безразмерных кинетических параметров: $\kappa = k_x[X]/\sqrt{k_{df}[I]k_t}$, $\mu = k_r k_t [M]/k_b \sqrt{k_{df}[I]k_t}$ и $\theta = -4k_r k_a/k_b^2$. Вид функции определяется уравнением

$$A\kappa = \mu + B, \quad (I)$$

где $A = 0/2(\sqrt{1+0/A_0}-1)$, $B = \gamma\sqrt{1+0/A_0}$, $A_0 = \gamma^2/1-\gamma^2$. Величины A и B табулированы нами как функции γ при различных θ [1]. Для обработки экспериментальных данных уравнение (I) представляют в виде

$$A[X] = \mu/\kappa' + B/\kappa', \quad (II)$$

где $\kappa' = \kappa[X]$, и сама процедура обработки сводится к линеаризации зависимости $A[X]$ от B путем подбора θ . Отсечение по оси ординат дает при этом μ/κ' , а наклон зависимости равен $(1/\kappa')$.

Нетрудно, однако, показать, что при некоторых соотношениях кинетических констант из зависимости скорости полимеризации от концентрации ингибитора принципиально нельзя получить все три параметра ингибиированной полимеризации. Как теоретическими расчетами [2], так и экспериментальными измерениями [3] неоднократно было показано, что для ингибиированной полимеризации соблюдается соотношение $\theta \ll 1$. Наши расчеты в работе [1] показывают, что при этом $B < 1$ при любом γ , а параметр регенерации цепи μ может принимать в принципе любые значения. Реальной, таким образом, является ситуация $\mu \gg B$. При этом $A[X] = \mu/\kappa'$, и, следовательно, при любых вариациях концентрации ингибитора $[X]$ мы сможем определить лишь отношение параметров μ/κ' , но не μ и κ' в отдельности. Чтобы предотвратить «потерю информации» необходимо, чтобы μ и B были соизмеримы, т. е. уменьшить μ либо понижая концентрацию мономера, либо увеличивая концентрацию инициатора.

Исследование ингибиированной полимеризации при переменных концентрациях $[X]$, $[M]$ и $[I]$. Кинетические расчеты при переменных концентрациях всех реагентов удобно делать, используя приведенные скорости полимеризации: $\omega = w/[M]\sqrt{[I]}$. Естественно, что процедура приведения не изменяет величину коэффициента ингибиования, но его определение будет теперь $\gamma = \omega_x/\omega_0$. Использование приведенных скоростей полимеризации позволяет упростить проведение эксперимента. Достаточно при произвольных (лучше нескольких) значениях $[M]$ и $[I]$ определить $\omega_0 = k_p \sqrt{k_{df}/k_t}$, чтобы затем использовать эту величину при расчете γ по величине ω_x , измеренной при любых $[I]$, $[M]$, $[X]$. Далее уравнение (1) мы преобразуем к виду

$$A[X]/[M] = \mu'/\kappa' + (B\sqrt{[I]}/[M])(\sqrt{k_{df}k_t}/k_x), \quad (III)$$

где $\mu' = \mu/[M]$ и $\mu'/\kappa' = k_r k_t / k_x k_b$. Эксперимент сводится к определению γ при произвольных $[M]$, $[I]$, $[X]$ и нахождению табулированных функций $A(\gamma, \theta)$ и $B(\gamma, \theta)$ ¹. Дальнейшая обработка данных эксперимента сводится к линеаризации зависимости $A[X]/[M]$ от $B\sqrt{[I]}/[M]$ путем подбора θ , как и в случае, когда варьируется только концентрация ингибитора.

Из уравнения (III) следует, что зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора или мономера в принципе дает ту же самую кинетическую информацию, что и зависимость скорости полимеризации от концентрации ингибитора. Однако изменение концентрации мономера в широких пределах может привести к искажению результатов. При не-

¹ Следует обратить внимание экспериментаторов на то, что в области значений $\gamma \geq 0,7$ функция A очень чувствительна к изменениям γ и соответственно к ошибкам в измерении этой величины. Это обстоятельство следует учитывать при планировании эксперимента.

ингибиранной полимеризации нередко наблюдаются отклонения от первого порядка скорости полимеризации по мономеру. В настоящее время нет общепринятой трактовки этого явления. Можно предполагать, что оно сохраняется и при ингибиранной полимеризации. В этом случае ингибиранная полимеризация не описывается вышеприведенной схемой, но эффект разбавления можно (хотя бы частично) компенсировать определением ω_0 при каждой концентрации мономера.

Порядок скорости ингибиранной полимеризации по инициатору, мономеру и ингибитору. Обычно считается, что полимеризация не ингибирована, если $w \sim [I]^{0.5}$, и полностью ингибирована, если $w \sim [I]$. Покажем, что это утверждение верно, если только радикал ингибитора полностью не способен регенерировать кинетическую цепь, т. е. $\mu = 0$. Если только параметр регенерации цепи имеет конечную величину, то может существовать режим полностью ингибиранной полимеризации, при котором $w \sim [I]^{0.52}$.

Действительно, рассмотрим решение уравнения (1) относительно γ при $\mu = 0$ в условиях полностью ингибиранной полимеризации. Получим в условиях обрыва цепи по реакции (6) $\gamma = 1/\alpha$, а по реакции (7) — $\gamma = 2/\alpha$. Подставим теперь найденное значение в выражение для скорости ингибиранной полимеризации $w_x = \gamma w_0$ и получим

$$w_x = (\delta k_p k_{df} / k_x) [M] [I] [X]^{-1},$$

где $1 \leq \delta \leq 2$. Можно видеть, что скорость ингибиранной полимеризации имеет порядок, равный +1 по мономеру и инициатору, и -1 по ингибитору.

Однако если в уравнении (1) выполняется соотношение $\mu \gg B$, то в приближении полного ингибиования с обрывом цепи по реакции (6) (наиболее часто встречающийся случай) параметр ингибиования равен $\gamma = \sqrt{\mu}/\alpha$, а при обрыве цепи по реакции (7) $\gamma = 2\mu/\alpha\sqrt{\theta}$. Подстановка этих величин в уравнение для скорости ингибиранной полимеризации приводит к следующим выражениям:

$$w_x = (k_p \sqrt{k_{df} / k_x k_\beta}) [M]^{1.5} [I]^{0.5} [X]^{-0.5} \quad (\text{при обрыве цепи по реакции (6)}),$$

$$w_x = (k_p k_r \sqrt{k_{df} / k_x \sqrt{k_\alpha}}) [M]^2 [I]^{0.5} [X]^{-1} \quad (\text{при обрыве цепи по реакции (7)}).$$

Можно видеть, что в обоих случаях порядок скорости полимеризации по инициатору равен 0,5, как и при неингибиранной полимеризации. Следовательно, если в каком-либо эксперименте мы получили порядок скорости полимеризации по инициатору 0,5, это не означает, что наша система не содержит ингибитора. Механизм обрыва цепи влияет лишь на порядок скорости полимеризации по мономеру и ингибитору: 1,5 и 2,0 по мономеру, -0,5 и -1 по ингибитору. При смешанном обрыве цепи порядки скорости полимеризации по мономеру и ингибитору будут промежуточными между указанными выше.

Режим ингибиранной полимеризации при условии $w_x \sim [I]^{0.5}$. Существование режима ингибиранной полимеризации с $w_x \sim [I]^{0.5}$ до сих пор уделялось мало внимания в литературе по кинетике радикальной полимеризации. Поэтому мы остановимся вкратце на некоторых особенностях этого режима. Замедление, несомненно, возникает за счет дополнительной по сравнению с полимеризацией чистого мономера гибели радикалов-носителей цепи по реакции (6) или (7). Однако в этом режиме происходит многократное превращение $R \rightleftharpoons X^\cdot$, за время развития кинетической цепи за счет реакций (3) и (4). Это дает возможность записать условие квазистационарности по радикалу X^\cdot как $k_x [X^\cdot] [R^\cdot] = k_r [M] [X^\cdot]$ и $[X^\cdot] = [R^\cdot] (k_x [X^\cdot] / k_r [M])$. Концентрация радикалов X^\cdot прямо пропорциональна концентрации радикалов-носителей цепи R^\cdot , поэтому скорость всех реакций обрыва цепи пропорциональна $[R^\cdot]^2$ с эффективной константой скорости

$$k_{\phi} = k_t \{ 1 + (k_x [X^\cdot] / k_r [M]) (k_\beta / k_t) + (k_x [X^\cdot] / k_r [M])^2 (k_a / k_t) \}.$$

² Режимом полностью ингибиранной полимеризации считают условия, в которых рекомбинацией полимерных радикалов по реакции (5) можно пренебречь. Показано [4], что вероятность обрыва цепи по реакции (5) при ингибиранной полимеризации равна γ^2 , поэтому достаточным условием полностью ингибиранной полимеризации можно считать $\gamma \leq 0.3$.

Можно показать, что многочлен в скобках равен $1/\gamma^2$, поэтому

$$\gamma = 1/\sqrt{1 + (k_x[X]/k_r[M]) (k_b/k_t) + (k_x[X]/k_r[M])^2 (k_a/k_t)}$$

или в терминах безразмерных параметров

$$\gamma = 1/\sqrt{1 + \mu/\kappa + (\kappa/\mu)^2 (\theta/4)}$$

С возрастанием величины параметра регенерации цепи μ скорость полимеризации в присутствии кинетически активной добавки приближается к скорости полимеризации чистого мономера, и при $\mu \gg \kappa$ $\gamma \approx 1$. Последнее условие разграничивает ингибицию полимеризацию и сополимеризацию или полимеризацию в присутствии передатчика цепи, когда ингибирующий эффект отсутствует. Нередко полагают, что наличие или отсутствие ингибирующего эффекта в радикальной полимеризации зависит от относительной реакционной способности радикала R^\cdot в реакции роста и радикала X^\cdot в реакции регенерации цепи. Это мнение проникло даже в некоторые монографии [3, 4]. Предшествующее рассмотрение показывает, что такое предположение ошибочно. Наличие или отсутствие ингибирующего эффекта определяется только относительной реакционной способностью радикала X^\cdot в реакциях регенерации и обрыва цепи. Реакционная способность радикала R^\cdot оказывает влияние на коэффициент ингибиции только косвенно, а именно через отношение констант обрыва цепи по реакциям (5), (6) и (7) k_b/k_t и k_a/k_t , которые входят в параметры μ , θ . Константа скорости роста цепи k_p вообще не входит во все рассмотренные выше выражения для коэффициента ингибиции.

Задачи о «кинетической чистоте» и полимеризации мономеров с ингибирующими группами. Исследование полимеризационной системы, содержащей случайный ингибитор, так же как и исследование мономеров, содержащих ингибирующие группы, осложнено тем обстоятельством, что нам a priori не известна скорость полимеризации чистого мономера и мы не можем определить коэффициент ингибиции. Поэтому решение этих задач методом линейных анаморфоз без применения ЭВМ возможно лишь в наиболее простых случаях. Мы ограничимся рассмотрением приближенного решения, когда обрывом цепи по реакции (7) можно пренебречь. В этих условиях $A = A_0 = \gamma^2 / (1 - \gamma^2)$, $B = \gamma$ [1]. Подстановка этих значений, а также замена $\gamma = \omega_x/\omega_0$ в уравнении (III) и последующее преобразование дает

$$1/\omega_x^2 = 1/\omega_0^2 + (\omega_0^2 \mu/\kappa + \omega_0 \omega_x/\kappa)^{-1} \quad (IV)$$

Для воздействия на систему у нас имеются две возможности — изменение концентрации инициатора и разбавление полимеризата инертным растворителем. Последний прием в равной мере будет изменять как концентрацию мономера, так и ингибитора, поэтому μ/κ будет постоянным при всех условиях нашего эксперимента. Подстановка $[X] = [X]_0/\varphi$, где $[X]_0$ — концентрация ингибитора в мономере, φ — степень разбавления инертным растворителем, позволяет представить уравнение (IV) в следующем удобном для экспериментальной проверки виде

$$1/\omega_x^2 = 1/\omega_0^2 + [\omega_0^2 \mu/\kappa + (k_p k_{df}/k_x [X]) \omega_x \varphi \sqrt{[I]}]^{-1} \quad (V)$$

Можно видеть, что получить полностью линейную анаморфозу не удается, однако эта трудность может быть преодолена благодаря наличию у уравнения (V) двух асимптот: $1/\omega_x^2 \approx 1/\omega_0^2 + \kappa/\mu \omega_0^2$ и $1/\omega_x^2 \approx 1/\omega_0^2 + (k_x[X]_0/k_p k_{df}) (1/\omega_x \varphi \sqrt{[I]})$, которые соответствуют двум рассмотренным выше режимам: $w_x \sim [I]^{0.5}$ и $w_x \sim [I]$. Поэтому, если построить анаморфозу $1/\omega_x^2 - 1/\omega_x \varphi \sqrt{[I]}$, то ее наклон в области больших концентраций инициатора и степеней разбавления будет равен $k_x[X]_0/k_p k_{df}$. Экстраполяция этого участка к значению аргумента, равному нулю, дает отсечение на оси ординат $1/\omega_0^2 = k_p^2 k_{df}/k_x$. В области же малых концентраций инициатора и степеней разбавления указанная выше зависимость будет стремиться к пределу $1/\omega_0^2 + \kappa/\mu \omega_0^2$. Абсцисса точки пересечения асимптот будет равна $k_b/k_p k_r [M]$.

Задача исследования сводится, таким образом, к созданию условий, обеспечивающих асимптотические режимы, и к построению зависимостей $1/\omega_x^2 - 1/\omega_x \Phi^V [I]$. Если экспериментально удается получить полную зависимость этого типа, то можно решить следующие задачи. В случае мономера, содержащего ингибирующие примеси, можно измерить кинетический параметр чистого мономера ω_0 , не прибегая к его очистке, и кинетические параметры примеси χ и μ . В случае мономера, содержащего ингибирующие группы, мы можем раздельно определить кинетические параметры полимеризационноспособных и ингибирующих групп, т. е. фактически изучать полимеризацию чистого мономера, который принципиально нельзя очистить. К сожалению, получение полной зависимости не всегда возможно как по принципиальным соображениям, изложенным выше, так и вследствие экспериментальных трудностей.

Планирование эксперимента. Можно предложить следующую программу эксперимента: вначале измеряют скорости полимеризации при трех-четырех произвольных концентрациях инициатора, выбранных из соображений удобства проведения эксперимента. Затем рассчитывают величины $1/\omega_x^2$ и $1/\omega_x \Phi^V [I]$ и наносят соответствующие точки на график. При этом могут реализоваться три случая.

1. Все точки лежат на прямой, отсекающей положительный отрезок на оси ординат. Очевидно, что реализуется приближение $\omega_x \sim [I]$. Можно сразу же определить ω_0 по отсечению и χ_0 из наклона анаморфозы. Рекомендуется измерить скорость полимеризации при двух-трех более высоких, чем в первом опыте концентрациях инициатора для повышения надежности экстраполяции при определении ω_0 . Дальнейшие исследования упрощаются, поскольку по известному значению ω_0 можно рассчитать коэффициент ингибирования и использовать описанный ранее (уравнение (III)) метод расчета. Достаточно получить, уменьшая концентрацию инициатора, хотя бы переходный режим $\omega_x \sim [I]^n$ ($0.5 < n < 1$), чтобы рассчитать по уравнению (III) параметр регенерации цепи μ . Если же удается реализовать второй асимптотический режим $\omega_x \sim [I]^{0.5}$, то расчет этого параметра существенно упрощается.

2. Экспериментальные точки лежат кверху выпуклой кривой. Следует попытаться получить линейный участок зависимости, увеличивая $[I]$ и Φ . Если это удалось, то задача исследования сводится к предыдущему случаю. Однако если экспериментальные возможности не позволяют получить линейный участок, то возникает неопределенность: либо имеет место случай, когда этот участок вырожден вследствие высокой вероятности регенерации цепи, либо экспериментальные ограничения не позволяют его получить. В этих условиях экстраполяция к нулевому значению аргумента для определения ω_0 становится ненадежной и может привести к завышенному значению этой величины. Для проверки следует построить анаморфозу (III); отклонение этой анаморфозы от линейности будет свидетельствовать об ошибке в определении ω_0 .

3. Экспериментально определенная приведенная скорость полимеризации не зависит от концентрации инициатора и степени разбавления системы. Очевидно, что мы находимся в области второй асимптоты уравнения (V), соответствующей режиму $\omega_x \sim [I]^{0.5}$. Следует увеличивать концентрацию инициатора и степень разбавления, чтобы попытаться свести задачу к двум рассмотренным выше случаям.

Таким образом, проведенное выше рассмотрение обратной кинетической задачи для ингибиранной радикальной полимеризации показывает, что кинетика такой полимеризации описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, которая даже в приближении квазистационарности имеет достаточно громоздкое аналитическое решение. Дальнейший прогресс в решении задач такого рода автор связывает с применением ЭВМ. Однако применение численных методов для решения обратной кинетической задачи в общем виде представляется и сегодня до конца не решенной проблемой. Поэтому перспективно применение численных методов в сочетании с предварительной полу количественной оценкой резуль-

татов эксперимента. Для такой оценки важную роль играют знание асимптотических решений и возможность сопоставления поведения изучаемой системы с предельными случаями. Автор надеется, что настоящая работа будет полезна в данном аспекте и как предварительный этап для составления машинных программ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. В кн.: Карбоцепные соединения. М.: Наука, 1977, с. 10.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 157.
3. Хэм Д. Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973, с. 16.
4. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, 1965, с. 245.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI.1980

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF INHIBITED RADICAL POLYMERIZATION USING THE DEPENDENCE OF THE INITIAL RATE ON THE CONCENTRATION OF INITIATOR AND MONOMER

Smirnov B. R.

Summary

For the inhibited radical polymerization with the regeneration of the chain on inhibitor radicals the dependences of the initial rate of polymerization on the concentration of initiator and monomer are calculated. The solution of the reverse kinetic problem using these dependences is proposed particularly for the case of the unknown rate of non-inhibited polymerization (monomer contains the inhibitor as an impurity or in the monomer molecule besides polymerizable groups the inhibited functional groups are present). The problems of experimental design are discussed.