

она участвует в линейном обрыве цепи, регулируя ММ ПВП; в случае водного раствора из-за наличия примесных ионов металлов H_2O_2 участвует в окислительно-восстановительных реакциях, приводящих к образованию радикалов и, тем самым, уменьшающих эффект замедления скорости полимеризации по сравнению с эффектом такого рода в случае полимеризации ВП в изопропаноле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2634259 (США).— Printed in Chem. Abstrs, 1953, 6096.
2. Пат. 2665271 (США).— Printed in Chem. Abstrs, 1954, 5555.
3. Пат. 922378 (ФРГ).— Printed in Chem. Abstrs, 1958, 19252.
4. Пат. 781783 (Великобритания).— Printed in Chem. Abstrs, 1958, 666.
5. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Кочергин П. М., Байрамов Ю. Ю., Шумский В. И., Скурлатов Ю. И., Ермолов А. В., Сусь Т. А., Кирсанов А. Т., Родионов В. Г. А.с. 755800 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1980, № 30.
6. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Байрамов Ю. Ю., Шумский В. И., Кочергин П. М., Ермолов А. В., Родионов В. Г., Кирсанов А. Т. А.с. 670 568 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1979, № 24.
7. Штамм Е. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
8. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Свергун В. И., Тарабакин С. В., Панов В. П. Хим.-фарм. ж., 1979, № 10, с. 119.
9. Dainton F. S., Tordoff M. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 499.
10. Козлов Ю. Н., Надеждин А. Л., Пурмаль А. П. Int. J. Chem. Kinetics, 1974, № 6, p. 383.
11. Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Карапутадзе Т. М., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 420.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
6.II.1981

УДК 541.64:532.135

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА

*Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М.,
Малкин А. Я.*

Изучение изменений реологических свойств реакционных масс в процессе полимеризации — важный информативный метод исследования реакций образования полимеров, использование которого позволяет связать изменение макроскопических свойств материала, таких, как вязкость модуль упругости и т. п., с кинетическими константами химического процесса. Возможности такого физико-химического подхода к изучению реакций полимеризации были продемонстрированы на примере реакций, протекающих по ионному и радикальному механизмам [1—4], причем реокинетический метод рассматривался с точки зрения решения как «прямой» задачи, т. е. количественного прогнозирования нарастания вязкости при известной кинетике реакции [1—3], так и «обратной», т. е. определения значений кинетических констант на основании измерений изменения вязкости во времени $\eta(t)$ [4].

Настоящая работа посвящена распространению реологического метода к анализу процессов образования макромолекул методом поликонденсации. Следует заметить, что в обширной обзорной и монографической литературе, посвященной проблемам поликонденсации и поликонденсационным полимерам [5—7], практически отсутствуют сведения об экспериментальных или теоретических исследованиях в области реологии реакционных масс и возможности установления количественной взаимосвязи между вязкостью и кинетическими закономерностями процесса.

В данной работе была поставлена задача провести реохимический анализ поликонденсационного процесса синтеза полисульфона в растворе и на основании вискозиметрических данных дать количественное описание макрокинетики этой реакции.

Синтез полисульфона осуществляли методом поликонденсации фенолята 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в среде ДМСО. Реакцию проводили непосредственно в ротационном вискозиметре «РеоТест-2» (ГДР) с рабочим узлом пилиндр — цилиндр при заданной постоянной скорости вращения внутреннего цилиндра (скорость сдвига в основных экспериментах составляла 9 c^{-1}). В процессе опытов осуществляли непрерывную запись крутящего момента, по которому рассчитывали эффективную вязкость реакционной массы. Прямые эксперименты подтвердили, что интенсивность нарастания вязкости, характеризующая скорость поликонденсации, в исследуемом случае не зависит от скорости деформации реакционной системы. Концентрация образующегося полимера в растворе равна 50%. Опыты проводили при 150, 160, 170 и 180° .

Кинетика поликонденсационных процессов в простейшем случае, как правило, описывается уравнением второго порядка по функциональным группам, которое при равенстве концентрации реагирующих групп записывается следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = -kx^2 \quad (1)$$

где x — концентрация функциональных групп, k — константа скорости реакции.

Принимая обычные для поликонденсации допущения, т. е. полагая, что процесс роста цепи протекает путем дубликации молекул и активность функциональных групп не зависит от длины макромолекулярной цепи, нетрудно показать, что при $x_0kt \gg 1$ изменение среднечисловой степени поликонденсации \bar{N} во времени описывается линейным выражением

$$\bar{N} \approx x_0kt, \quad (2)$$

где x_0 — начальная концентрация функциональных групп.

Величина \bar{N} определяется как отношение начальной концентрации функциональных групп к текущей.

При поликонденсации концентрация полимера в реакционной массе неизменна на всем протяжении процесса, и вязкость такой системы η определяется средней ММ образующегося полимера [8]. Тогда зависимость $\eta(\bar{N})$ можно представить в форме, обычной для растворов и расплавов полимеров

$$\eta = K\bar{N}^a \quad (3)$$

где K и a — константы.

Из уравнений (2) и (3) следует, что при поликонденсации зависимость вязкости реакционной среды от длительности процесса выражается следующим образом:

$$\eta = K(x_0kt)^a \quad (4)$$

Следовательно, вязкость реакционной системы является степенной функцией времени, причем показатель степени a близок к единице при $M < M_c(t < t^*)$ и равен 3,4 при $M \geq M_c(t > t^*)$, где t^* — время, за которое ММ достигает критического значения M_c , отвечающего изменению характера межмолекулярных взаимодействий гибкоцепных макромолекул [9].

Входящие в формулу (4) константы K и k являются экспоненциальными функциями температуры с различными показателями

$$K = K_0 \exp(E/RT) \quad (5)$$

$$k = k_0 \exp(-U/RT), \quad (6)$$

где E и U — энергии активации вязкого течения и химической реакции соответственно. Вообще говоря, E и U могут зависеть от \bar{N} , но в настоящем рассмотрении этот фактор учитываться не будет.

При $t=t_{item}$ зависимость вязкости реакционной системы от температуры выражается соотношением

$$\eta \sim e^{(E-aU)/RT} \quad (7)$$

и соответственно «эффективная» величина энергии активации процесса нарастания вязкости при поликонденсации, которая определяется построением $\ln \eta - 1/T$ при $t=t_{item}$, равна

$$E_t = E - aU \quad (8)$$

Если же задаться определенным уровнем вязкости реакционной среды $\eta = \eta^*$ и рассматривать изменение времени достижения η^* в зависимости от температуры, при которой протекает поликонденсация, то «эффективная» энергия активации такого процесса равна

$$E_\eta = U - \frac{E}{a} \quad (9)$$

Записанные соотношения делают возможным определение кинетических параметров поликонденсационного процесса на основании экспериментальных данных по нарастанию вязкости реакционной системы. Покажем, каким образом реализуется эта возможность, на примере получения полисульфона в растворе.

Типичные экспериментальные данные, характеризующие рост вязкости реакционной массы в процессе образования полисульфона в растворе ДМСО при различных температурах, построенные в двойных логарифмических координатах, приведены на рис. 1. Как было показано выше, в том случае, когда процесс поликонденсации не осложняется дополнительными факторами, зависимость вязкости от времени протекания реакции в двойных логарифмических координатах должна представляться двумя прямолинейными участками с различными угловыми коэффициентами a . Ранее проведенные исследования реологических свойств растворов полисульфона в ДМСО показали [10], что для этой системы

$$a = \begin{cases} 1,7 & \bar{M} < \bar{M}_c \\ 3,4 & \bar{M} \geq \bar{M}_c \end{cases}$$

Из рис. 1 видно, что за исключением относительно небольшого начального периода реакции (~ 10 мин), действительно, величина показателя $a=3,4$. Более медленный рост вязкости по сравнению с предсказываемым характером зависимости $\eta(t)$ на начальных этапах реакции, скорее всего, связан со сложными кинетическими процессами, разворачивающимися в первых актах реакции, которые в общем случае не описываются уравнением (1). Указания на некоторые осложнения в начальном периоде этой реакции, связанные с изменением реакционной способности функциональных групп, приведены в работе [11].

Экспериментальное определение нарастания вязкости в процессе поликонденсации дает возможность непосредственной непрерывной регистрации нарастания среднечисленной степени поликонденсации, поскольку увеличение вязкости отражает нарастание ММ (формула (3)), причем линейность зависимости $\bar{N}(t)$ свидетельствует о том, что поликонденсация протекает по простейшей схеме реакции второго порядка. Построенная таким образом зависимость приведена на рис. 2. Для проверки соответствия между зависимостями $\eta(t)$ и $\bar{N}(t)$, т. е. для контроля выполнения формул (3) и (4), были проведены контрольные измерения вязкости как модельных систем, т. е. растворов полимеров с известной ММ [10], так и реакционных масс при резком обрыве реакции путем быстрого охлаждения рабочего узла вискозиметра. Линейный характер зависимости $\bar{N}(t)$, приведенной на рис. 2, в довольно широком диапазоне значений \bar{N} от 10 до 50, отвечает формуле (2), что дает возможность непосредственно определить константы скорости роста цепи k .

Зависимость полученных таким образом значений констант от температуры приведена на рис. 3.

По определенным значениям k при различных температурах была найдена величина энергии активации процесса поликонденсации U , кото-

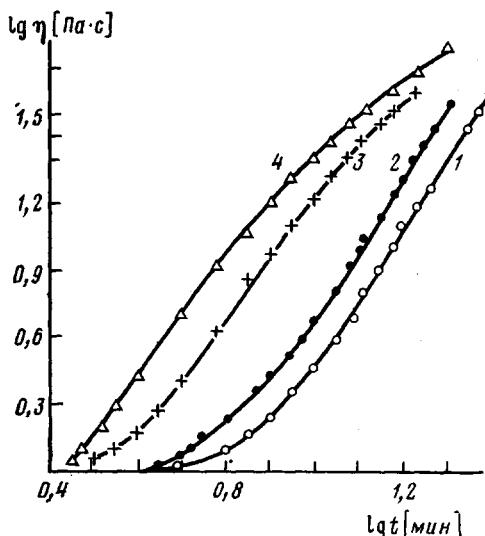


Рис. 1

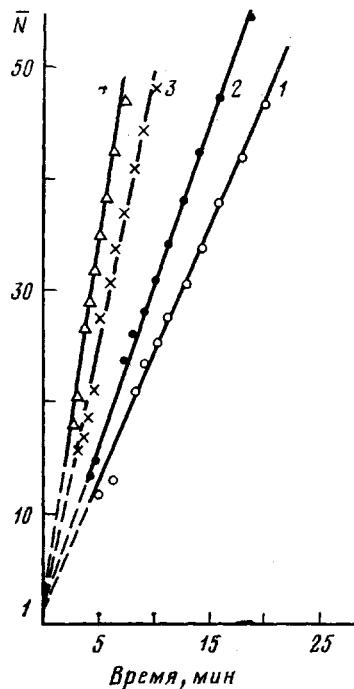


Рис. 2

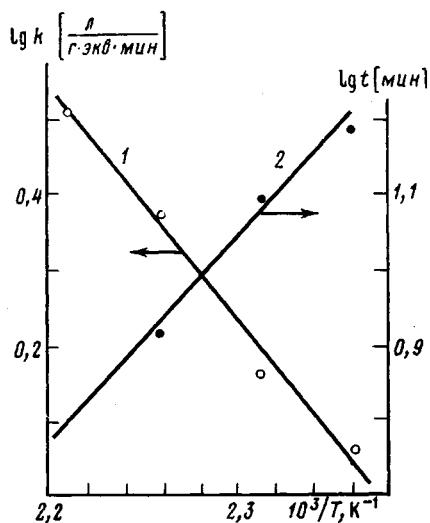


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость вязкости реакционной массы от времени поликонденсации при 150 (1), 160 (2), 170 (3) и 180° (4)

Рис. 2. Зависимость среднечисленной степени поликонденсации от времени протекания процесса при 150 (1), 160 (2), 170 (3) и 180° (4)

Рис. 3. Зависимость константы скорости поликонденсации (1) и времени достижения вязкости 1 Па·с (2) от температуры

рая оказалась равной 14 ккал/моль (58,58 кДж/моль). На том же рис. 3 показана зависимость времени достижения реакционной системой вязкости $\eta^*=1$ Па·с (10 пузаз), по которой была определена «эффективная» энергия активации E_n , равная ~12 ккал/моль (50,21 кДж/моль). Полученная величина отвечает формуле (9) при энергии активации вязкого

течения $E=7,6$ ккал/моль (31,80 кДж/моль). Это же значение E было получено независимо [10].

Таким образом, комбинация полученных в настоящей работе численных значений кинетических и вискозиметрических констант отвечает выведенным соотношениям (формулы (4)–(9)), что может свидетельствовать о справедливости выбранной макрокинетической схемы по отношению к основной части процесса синтеза полисульфона вплоть до получения конечного продукта и возможности практического применения полученных в настоящей работе реокинетических выражений для поликонденсационных процессов. Таким образом, при соответствующей обработке экспериментальных данных реокинетический анализ поликонденсационных процессов синтеза полимеров дает информацию не только об изменении вязкостных свойств реакционных систем, но и может использоваться как метод изучения макрокинетических закономерностей реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А., Малкин А. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 3, с. 700.
2. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 165.
3. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2093.
4. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Фролов В. Г., Демина М. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 753.
5. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
7. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
8. Malkin A. Ya. Polymer. Engng Sci., 1980, v. 20, № 15, p. 1035.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
10. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1981, № 7, с. 19.
11. Коршак В. В., Сторожук И. П., Микитаев А. К. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1976, с. 40.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
13.II.1981

УДК 541.64:547.514.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ $TiCl_4$, В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 77–165 К

Сергеев Г. Б., Комаров В. С.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования реакции в твердой фазе при низких температурах [1, 2]. Для развития этих исследований необходимо расширение круга систем, обладающих активностью в столь необычных условиях. Интересен в этом отношении цикlopентадиен – вещество, находящее все большее применение в исследованиях реакционной способности и в промышленном синтезе [3, 4].

В работе [5] показано, что при понижении температуры полимеризации цикlopентадиена до 195 К образуется полимер, содержащий только 1,2- и 1,4-фрагменты

