

УДК 541(64+127): 542.952

АНАЛИЗ НАЧАЛЬНОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ В СИСТЕМАХ СО «СМЕШАННЫМ» ОБРЫВОМ КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Павлов С. А., Брук М. А.

Рассмотрен метод анализа начальной нестационарной кинетики полимеризации в системах со «смешанным» обрывом кинетических цепей, который позволяет определить средние времена жизни кинетических цепей, обрывающихся по линейному и квадратичному законам. Данная обработка была применена для анализа экспериментальных результатов изучения начальной нестационарной кинетики полимеризации винилацетата, адсорбированного на аэросиле, полученных методом адиабатического подъема температуры. Проанализированы зависимости удельной скорости линейного обрыва и константы скорости квадратичного обрыва от заполнения поверхности адсорбированным мономером и полимером, образовавшимся в ходе полимеризации винилацетата на аэросиле. Показано, что скорость линейного обрыва падает с уменьшением концентрации OH-групп на поверхности аэросила.

Одной из основных особенностей полимеризации адсорбированных мономеров является существенное понижение (по сравнению с полимеризацией в невязких жидких средах) скорости квадратичного обрыва кинетических цепей, обусловленное уменьшением диффузионной подвижности растущих макрорадикалов за счет адсорбционного взаимодействия макромолекул с поверхностью. Как было показано ранее [1], константа скорости квадратичного обрыва k_0 на поверхности обычно на несколько порядков меньше, чем соответствующая константа при полимеризации того же мономера в жидкой фазе. Этот эффект приводит к заметному увеличению средних времен жизни кинетических цепей полимеризации на поверхности по сравнению с жидкой фазой [1, 2], а также к возрастанию роли процессов линейного обрыва цепей. Поэтому для полимеризации адсорбированных мономеров характерны порядки общей скорости по скорости иницирования z , близкие к единице или имеющие промежуточные значения $0.5 < z \leq 1$ (системы со смешанным обрывом цепей).

В данной работе приводится анализ начальной нестационарной кинетики в системах со смешанным обрывом. Конкретный механизм линейной составляющей реакции обрыва цепей для данного случая несуществен. При полимеризации виниловых мономеров, адсорбированных на поверхности кремнезема (в частности, аэросила), линейный обрыв обусловлен, по-видимому, вырожденной передачей цепи к поверхностным гидроксильным группам с образованием малоактивных радикалов [3]. Квадратичный же обрыв, как и при полимеризации в жидкой фазе, происходит за счет взаимодействия между собой двух растущих макрорадикалов.

Скорость накопления радикалов в системе со смешанным обрывом равна

$$\frac{dn(t)}{dt} = v_i - \alpha k_x [X] n(t) - k_0 n^2(t), \quad (1)$$

где v_i — скорость иницирования, k_x и k_0 — константы скорости вырожденной передачи цепи к агенту X и скорости квадратичного обрыва соответ-

ствено, α — коэффициент, показывающий, сколько полимерных цепей образуется в результате одного акта передачи к X, $n(t)$ — текущая концентрация радикалов. Это уравнение было проинтегрировано в работе Бенгоу [4] следующим образом:

$$\alpha_t^{-1} \operatorname{Arth} \left[\frac{n(t) + \beta}{\alpha_t} \right] = \alpha_t^{-1} \operatorname{Arth} \left(\frac{\beta}{\alpha_t} \right) + k_0 t, \quad (2)$$

откуда следует выражение для $n(t)$

$$n(t) = -\beta + \alpha_t \operatorname{th} \left[\alpha_t k_0 t + \operatorname{Arth} \left(\frac{\beta}{\alpha_t} \right) \right], \quad (3)$$

где $\alpha_t = [(\alpha^2 k_X^2 [X]^2 + 4v_u k_o) / (4k_o^2)]^{1/2}$ и $\beta = \alpha k_X [X] / (2k_o)$.

Следует отметить, что выражения (2) и (3) в таком виде неудобны для практического применения. Интеграл уравнения (1) лучше представить в экспоненциальной форме

$$n(t) = n_{ct} (1 - e^{-t/\tau_{ef}}) / (1 + \xi e^{-t/\tau_{ef}}), \quad (4)$$

где

$$\tau_{ef} = [(\alpha k_X [X])^2 + 4k_o v_u]^{-1/2} \quad (5)$$

$$\xi = n_{ct} / (n_{ct} + \alpha k_X [X] / k_o) \quad (6)$$

$$n_{ct} = -\frac{\alpha k_X [X]}{2k_o} + \left[\left(\frac{\alpha k_X [X]}{2k_o} \right)^2 + \frac{v_u}{k_o} \right]^{1/2} \quad (7)$$

(n_{ct} — стационарная концентрация радикалов). Кривая накопления полимера соответственно описывается уравнением

$$Q(t) = k_p n_{ct} \sigma \int_0^t (1 - e^{-t/\tau_{ef}}) / (1 + \xi e^{-t/\tau_{ef}}) dt = \\ = k_p n_{ct} \sigma \left(t - \tau_{ef} \frac{\xi + 1}{\xi} \ln \frac{\xi e^{-t/\tau_{ef}} + 1}{\xi + 1} \right) \quad (8)$$

Интеграл в этом выражении легко берется с помощью подстановки $u = e^{-t/\tau_{ef}}$. Для больших времен, когда $t/\tau_{ef} \gg 1$, выражение (8) принимает вид

$$Q(t) \cong k_p n_{ct} \tau_{ef} \sigma \left[\frac{t}{\tau_{ef}} - \frac{\xi + 1}{\xi} \ln (\xi + 1) \right] \quad (9)$$

Видно, что это есть уравнение прямой, которая отсекает на оси времени отрезок

$$t_{rc} = \frac{\xi + 1}{\xi} \ln (\xi + 1) \tau_{ef} = \varphi \tau_{ef}, \quad (10)$$

причем φ лежит в диапазоне от 0,7 до 1,0 в зависимости от соотношения скоростей линейного и квадратичного обрыва. Таким образом, для систем со смешанным обрывом, так же как и для систем с линейным [5] и квадратичным [6] обрывом, можно считать, что

$$t_{rc} \approx \tau_{ef} \quad (11)$$

Подставляя в выражение (5) значения средних времен жизни кинетических цепей полимеризации, обрывающихся соответственно по линейному (τ') и квадратичному закону (τ'')

$$\tau' = (\alpha k_X [X])^{-1}, \quad (12)$$

$$\tau'' = (k_o v_u)^{-1/2}, \quad (13)$$

получим

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}^2} = \left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + 4\left(\frac{1}{\tau''}\right)^2 = \left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + 4k_0 v_n$$

В случае радиационно-химического инициирования полимеризации имеем

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}^2} = \left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + 4k_0 k_n j, \quad (14)$$

где j — мощность дозы излучения, k_n — эффективная константа скорости инициирования. Это выражение позволяет разделить наблюдаемое эффективное среднее время жизни на средние времена жизни кинетических цепей, обрывающихся линейно и квадратично. Поскольку τ' не зависит от v_n и, следовательно, от мощности дозы, а τ'' зависит от v_n , согласно выражению (13), то строя график зависимости $\tau_{\text{эфф}}$ от мощности дозы в координатах $1/\tau_{\text{эфф}}^2 - j$, получим прямую с наклоном $4k_n k_0$, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $1/(\tau')^2$. Зная величины τ' и τ'' , можно независимым образом вычислить величину z по формуле [6]

$$z = \left[1 + \left(\sqrt{\left(\frac{F}{2}\right)^2 + 1} - \frac{F}{2} \right) \right]^{-1}, \quad (15)$$

где $F = \tau''/\tau' = \alpha k_X [X]/\sqrt{k_0 v_n}$ — так называемый «параметр ингибиования».

Полезно также знать долю цепей, обрывающихся по определенному механизму. Так, например, среднечисленную долю цепей, обрывающихся квадратично δ'' , можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta'' &= \frac{\frac{1}{2} k_0 n^2}{\frac{1}{2} k_0 n^2 + \alpha k_X n [X]} = \\ &= \left(\sqrt{\left(\frac{F}{2}\right)^2 + 1} - \frac{F}{2} \right) \left(\sqrt{\left(\frac{F}{2}\right)^2 + 1} + \frac{3}{2} F \right)^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

Множитель $1/2$ перед $k_0 n^2$ означает, что в одном акте взаимодействия двух макрорадикалов обрывается сразу две кинетические цепи. Если величина δ'' определена независимым способом, то по ней легко найти фактор F

$$F = (1 - \delta'') [2\delta''(1 + \delta'')]^{-1/2} \quad (17)$$

Взаимосвязь между параметрами δ'' , z и F показана на рис. 1.

Рассмотренная теория была применена к анализу результатов изучения начальной нестационарной кинетики радиационно-инициированной полимеризации винилацетата (ВА), адсорбированного на аэросиле, прогретом в вакууме при 400° (AC/400) и 900° (AC/900). Измерения проводили методом адиабатического подъема температуры [1]. Экспериментальные зависимости экстраполированного времени нестационарности $t_{\text{нс}}$ от заполнения поверхности адсорбированным мономером σ (в системе ВА — AC/900) и от количества образовавшегося в ходе реакции поливинилацетата Q (в системе ВА — AC/400) при различных мощностях поглощенной дозы приведены на рис. 2. На рис. 3 показаны типичные зависимости $\tau_{\text{эфф}}$ от мощности дозы в системе ВА — AC/900, спрямленные в координатах уравнения (14). Как предсказывает теория, прямые не идут в начало координат. Определенные этим методом значения удельных (в расчете на одну растущую цепь) скоростей линейного обрыва $w_{\text{уд}} = 1/\tau'$, а также значения параметра $k_t = 4k_n k_0$ приведены на рис. 4. Видно, что с увеличением заполнения поверхности адсорбированным мономером наблюдается возрастание как $w_{\text{уд}}$, так и параметра k_t . Поскольку k_n в рассматриваемом интервале заполнений меняется незначительно (рост v_n в области заполнений 0,2—0,7 ммоль/г при постоянной мощности дозы не

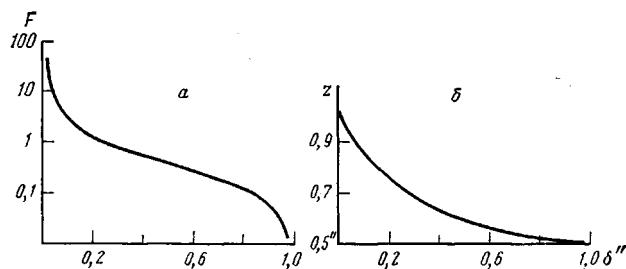


Рис. 1. Зависимость параметров F (а), z (б) от δ'' в системах со смешанным обрывом кинетических цепей

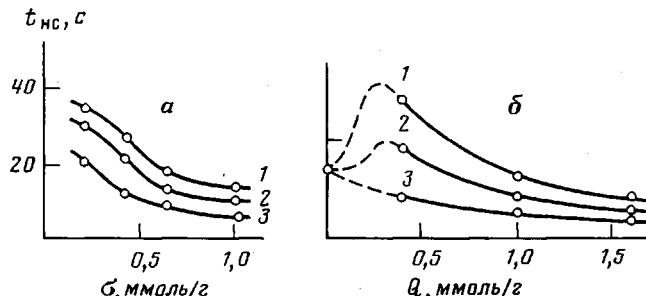


Рис. 2. Зависимость времен t_{nc} , полученных методом адиабатического объема температуры от заполнения поверхности мономером для системы ВА – АС/900 (а) и от количества ПВА на поверхности АС/400 на глубоких стадиях реакции (б). Мощность дозы 9 (1), 35 (2) и 170 рад/с (3); 20°

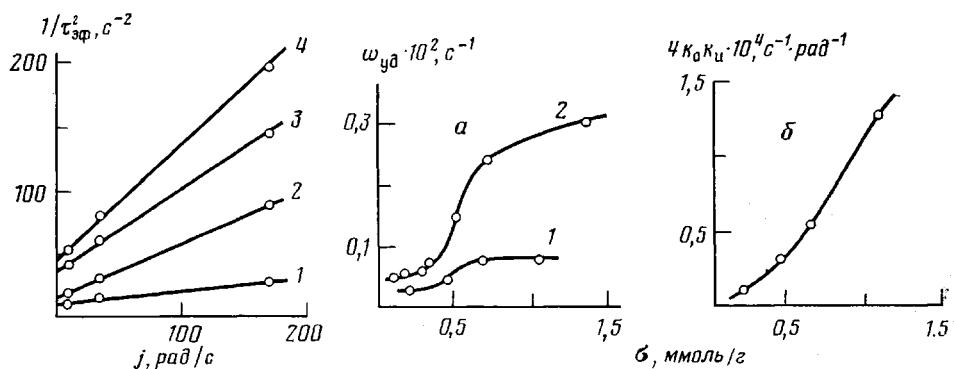


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $1/\tau_{\phi}^2$ от мощности дозы j для системы ВА – АС/900 при заполнении поверхности мономеров σ 1,1 (1); 0,64 (2); 0,42 (3) и 0,21 ммоль/г (4) при 20°

Рис. 4. Зависимость удельной скорости линейного обрыва w_{ud} для систем ВА – АС/900 (1) и ВА – АС/400 (2) (а) и параметра $k_t = 4 k_o k_u$ для системы ВА – АС/900 (б) от σ . Мощность дозы 35 рад/с; 20°

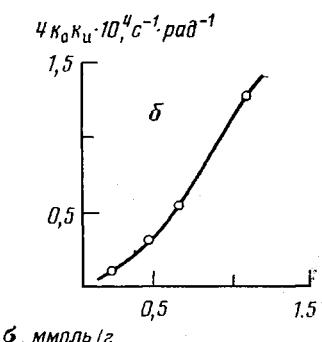


Рис. 4

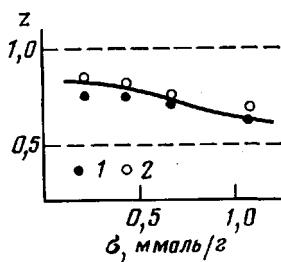
превышает 20% [7]), можно считать, что рост k_t в основном обусловлен увеличением константы скорости квадратичного обрыва k_o . Влияние поверхностной концентрации мономера на k_o , видимо, обусловлено увеличением коэффициента трансляционной поверхностной диффузии D_s радикального конца растущей макромолекулы, который связан с k_o при полимеризации в двумерной реакционной зоне следующим соотношением¹:

$$k_o = 2\pi D_s \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{D_s}{8\pi v_u} \right)^{1/4} \right]^{-1},$$

где ρ – эффективный диаметр реакционного центра.

¹ Вывод этой формулы будет дан в последующих публикациях.

Рис. 5. Зависимость порядка скорости полимеризации z по мощности дозы излучения от концентрации адсорбированного мономерса для системы ВА – АС/900. 1 – точки получены по средним временам жизни τ' и τ'' , 2 – по стационарным скоростям полимеризации



Интересно отметить, что во всех исследованных системах k_1 растет с увеличением заполнения значительно сильнее, чем w_{ud} (примерно на порядок), что приводит к некоторому уменьшению z с возрастанием концентрации мономера на поверхности. Зависимость z от σ , определенная различными методами, приведена на рис. 5.

Накопление полимера на поверхности также способствует уменьшению z , даже в системах, которые на начальной стадии реакции характеризуются линейным обрывом цепей с $z=1$. Это явление в данной работе изучено на примере системы ВА – АС/400. Результаты определения удельной скорости линейного обрыва и константы скорости квадратичного обрыва в этой системе представлены в таблице. Из таблицы следует, что по мере накопления на поверхности аэросила поливинилацетата значение w_{ud} несколько понижается, а параметр k_1 сильно возрастает, что приводит к уменьшению наблюдаемого порядка скорости полимеризации по мощности дозы. Следует отметить, что в данном случае в рост величины k_1 , определенный вклад может вносить увеличение скорости инициирования за счет радикалов, образовавшихся в полимере [8], однако влияние этого фактора невелико.

Интересные результаты дало изучение нестационарной кинетики в системе ВА – АС/900. Согласно литературным данным, повышение температуры тренировки аэросила в вакууме от 400 до 900° должно приводить к уменьшению концентрации поверхностных OH-групп в ~3 раза (от 0,56 до 0,2 ммоль/г [9]). Величина w_{ud} в этой системе, определенная описанным выше методом, составляет $7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при $\sigma \approx 0,7 \text{ ммоль/г}$, в то время как при полимеризации ВА на АС/400 (на начальной стадии реакции) $w_{ud} = 20 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [2], т. е. удельная скорость линейного обрыва уменьшилась примерно во столько же раз, во сколько уменьшилась концентрация гидроксильных групп на поверхности. Этот факт свидетельствует в пользу предположения об участии OH-групп в линейном обрыве кинетических цепей на поверхности аэросила. Важно отметить, что одновременно с уменьшением концентрации OH-групп на поверхности двуокиси кремния происходит увеличение подвижности макромолекул, что приводит к увеличению вклада квадратичного обрыва в суммарный процесс и соответственно к понижению z от единицы в системе ВА – АС/400 до 0,8 в системе ВА – АС/900.

**Значения w_{ud} , k_1 и z для полимеризации ВА, адсорбированного на АС/400, на различных стадиях реакции
(Исходное заполнение 0,7 ммоль/г, 20°)**

Выход полимера, ммоль/г	$w_{ud}, \text{с}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1}$	z^*
<0,05	0,2	<50	1,0
0,4	0,1	340	0,82
1,0	0,15	900	0,74

* Поскольку в системах со смешанным обрывом z зависит от мощности дозы, приведенные значения z являются усредненными по всему интервалу используемых мощностей дозы 5–200 рад/с.

По экспериментально определенному значению k_t для системы ВА – АС/900 (скорость инициирования была прийята $1,2 \cdot 10^6$ молек/см²·с [7]) рассчитана константа квадратичного обрыва кинетических цепей k_o . Найденное значение $k_o = 0,5 \cdot 10^{-10}$ см²/ (молек·с) несколько меньше, чем k_o , полученное ранее [1] для полимеризации ВА на метилированном аэросиле ($k_o = 2,4 \cdot 10^{-10}$ см²·с/молек) при монослоистом заполнении поверхности мономером. Этот результат представляется нам вполне разумным, так как адсорбционное взаимодействие растущих полимерных цепей с поверхностью метилированного аэросила слабее, чем с поверхностью немодифицированного аэросила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1981, вып. 9, с. 61.
2. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 1, с. 151.
3. Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 889.
4. Bengough W. I. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 716.
5. Павлов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 160 с.
6. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 149.
7. Брук М. А., Исаева Г. Г., Павлов С. А., Баранов А. О., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 276.
8. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Изюмников А. Л., Величко Т. Т. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 138.
9. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972, с. 97.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15.VI.1983

ANALYSIS OF INITIAL NONSTATIONARY KINETICS OF POLYMERIZATION OF ADSORBED MONOMERS IN SYSTEMS WITH «MIXED» TERMINATION OF KINETIC CHAINS

Pavlov S. A., Bruk M. A.

S u m m a r y

A method of analysis of initial nonstationary kinetics of polymerization in systems with «mixed» termination of kinetic chains is described permitting to determine the average times of life of kinetic chains being terminated following linear and square laws. This treatment was applied to analysis of experimental results of the study of initial nonstationary kinetics of polymerization of vinyl acetate adsorbed on aerosil obtained by the method of adiabatic rise of temperature. The dependences of specific rate of linear termination and rate constants of square termination on filling of the surface by adsorbed monomer and polymer formed during polymerization of vinyl acetate on aerosil were analysed. The rate of linear termination was shown to decrease with decreasing of concentration of OH groups on the surface of aerosil.