

УДК 541.64 : 532.77

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА И ММР ПРОДУКТОВ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ КАУЧУКА**

Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Ревнов Б. В.

Приведены соотношения, описывающие кинетику процесса и ММР продуктов радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии каучука. Соотношения имеют аналитическую форму, которая особенно удобна для описания эксперимента и позволяет оценить влияние различных параметров полимеризующейся среды на качество конечного продукта.

Моделирование кинетики полимеризации и ММР образующихся продуктов имеет большое практическое и научное значение, так как ММР в значительной степени определяет качество изделия и способ переработки материала. Для решения этой задачи необходимо знать кинетическую схему процесса, константы скоростей элементарных реакций и их зависимость от свойств полимеризующейся среды (концентрации и ММ полимера, гетерогенности процесса).

Использование достаточно полных схем, учитывающих все возможные реакции, приводит к усложнению соответствующих соотношений, поддающихся решению только с помощью ЭВМ. При этом, если не учитывать возможное изменение констант химических реакций с изменением свойств среды в процессе полимеризации, то полученные результаты будут справедливы только для малых конверсий.

Задача построения модели процесса полимеризации виниловых мономеров в присутствии каучука особенно усложняется как в результате включения в кинетическую схему реакций, описывающих взаимодействие каучука с растущими и первичными радикалами, приводящими к образованию привитого сополимера, так и в связи с необходимостью определить константы скоростей соответствующих реакций. Решению такой много-параметрической задачи посвящено большое число работ, но тем не менее она до сих пор не решена. В работах [1–3] были сделаны попытки на основе полной схемы реакций и количественной оценки констант химических реакций в области малых конверсий оценить возможный вклад тех или иных реакций и построить разумную упрощенную схему процесса. Однако в этих работах либо были допущены существенные неточности, либо решались только частные задачи. Так например, в важной работе [2] не рассматривался вопрос о передаче кинетической цепи на каучук, а в работе [3] радикалы в системе были искусственно разделены на подгруппы, а в конечном результате для скорости процесса не были учтены радикалы определенного сорта.

В настоящей работе предполагается учесть допущенные ранее неточности и изменение констант химических реакций при изменении свойств полимеризующейся среды. Однако основные усилия были направлены на получение аналитического описания соответствующих закономерностей, поскольку аналитическая форма является наиболее удобной для описания эксперимента и позволяет оценить влияние на качество конечного продукта того или иного параметра полимеризующейся среды.

Модель. Дадим характеристику основных экспериментальных закономерностей состояния полимеризующейся системы. Известно, что наблю-

даются три этапа: гомофазное состояние системы (малые конверсии $c < 1-2\%$) и два гетерофазных: I – до инверсии фаз – фаза раствора каучука в стироле (матрица) и небольшая фаза раствора ПС в стироле или сополимера стирола с акрилонитрилом (САН); II – после инверсии фаз – фаза раствора ПС, или САН (матрица) и частицы каучуковой фазы. Существенно, что после первого фазового разделения система становится «плохой» и размеры макромолекул как каучука, так и ПС, близки к «идеальным». Соответственно этому вязкость системы меньше, чем вязкость раствора только каучука и слабее выражено влияние содержания полимера на константу обрыва, чем в растворе каучука. После инверсии фаз, которая происходит при конверсиях, равных концентрации каучука, выраженной в весовых процентах, необходимо учесть, что локальная концентрация как каучука, так и ПС больше средней в системе для соответствующей компоненты. Таким образом, уменьшение размеров макромолекул и увеличение локальной концентрации макромолекул приводят к добавочным осложнениям при попытке описания зависимости константы скорости обрыва от конверсии. С точки зрения изменения скорости процесса и молекулярных характеристик первые два этапа можно рассматривать как один. Действительно, после первого фазового разделения возникает смесь умеренно концентрированных растворов каучука и ПС. Зарождение макромолекул ПС может происходить как в фазе раствора каучука, так и в фазе раствора ПС. Из-за небольшой концентрации подвижность макромолекул достаточна и, учитывая частичную растворимость ПС в каучуке, систему можно считать квазиоднородной.

Однако после инверсии фаз обычно наблюдается значительное уменьшение скорости образования привитого сополимера [2, 3], что свидетельствует об изменении роли и вклада определенных химических реакций. Необходимо отметить, что при значительных конверсиях (выше точки инверсии фаз) происходит сшивание каучуковых частиц. Это означает, что взаимный обрыв радикалов, связанных с молекулой каучука, характерен только на завершающем этапе полимеризации. Существенным фактом также является возможность различного распределения мономера и инициатора в фазах, а следовательно, и учет различий эффективности инициирования.

Полимеризация до инверсии фаз. Необходимо отметить, что первый этап рассматривается как квазигомофазный, т. е. учитывается взаимодействие радикалов в разных фазах.

Анализируя реакции инициирования, роста, обрыва и передачи на мономер и каучук, запишем условие стационарности радикалов в фазе ПС и фазе каучука

$$\alpha 2f_1 k_d [I] + k_m [M] [KM'] - k_k [K] [M'] - k_{o1} [M']^2 - k_{o2} [M'] [KM'] = 0 \quad (1)$$

$$(1-\alpha) 2f_2 k_d [I] + k_k [K] [M'] - k_m [M] [KM'] - k_{o2} [M'] [KM'] - k_{o2} [KM']^2 = 0 \quad (2)$$

Здесь $[I]$, $[M]$, $[K]$ – мольные концентрации инициатора, мономера, каучука; $[M']$, $[K']$, $[KM']$ – соответствующие концентрации радикалов цепи ПС и радикалов, связанных с цепью каучука; f_1 , f_2 – эффективности инициирования в фазах; k_d – константа распада инициатора; k_m , k_k – константы скорости передачи на мономер и каучук; k_{o1} , k_{o2} – константы скорости обрыва в фазе ПС и каучука соответственно; α – доля инициатора, находящегося в фазе ПС, рассчитываемая по соотношению

$$\alpha = \frac{k_{i1} [M]}{k_{i1} [M] + k_{i2} [K]}$$

где k_{i1} и k_{i2} – константы скоростей реакций взаимодействия первичного радикала с молекулой мономера и каучука соответственно.

При решении уравнений (1) и (2) нельзя пренебречь какими-либо слагаемыми. Действительно, оценка величин слагаемых в уравнении (1) при константах элементарных реакций, взятых из работ [2, 3], в области малых конверсий дает (в процентах): $85+15-30-55-15=0$.

Видно, что вклад реакции передачи цепи на каучук составляет 30% реакции обрыва, и игнорирование этой реакции, как предполагалось в работе [2], может привести к значительной ошибке. Аналогичная оценка слагаемых во втором соотношении дает $40+60-50-50=0$. Из этой оценки видно, что вероятность образования радикалов, связанных с макромолекулой каучука (первые два слагаемых), примерно одинаковы как в результате протекания реакции взаимодействия инициатора с цепью каучука, так и реакции передачи кинетической цепи на макромолекулу каучука. Этот факт объясняет образование привитого сополимера в случае использования в качестве инициатора ДАК, невзаимодействующего с каучуком. Действительно, в этом случае образование привитого сополимера идет вследствие реакции передачи на каучук.

Складывая уравнения (1) и (2), получаем соотношение для суммы радикалов $[M^\cdot] + [KM^\cdot]$

$$([M^\cdot] + [KM^\cdot])^2 = \frac{2\langle f \rangle k_d[I]}{k_{02}} - [K^\cdot]([M^\cdot] + [KM^\cdot]) - \left(\frac{k_{01}}{k_{02}} - 1 \right) [M^\cdot]^2, \quad (3)$$

т. е. величина $([M^\cdot] + [KM^\cdot])$ меньше первого слагаемого из-за реакции обрыва на $[K^\cdot]$ (типа слабого ингибирования) и различия констант обрыва гомополимера и привитого сополимера ($\langle f \rangle = \alpha_1 f_1 + (1-\alpha) f_2$).

Решение уравнений (1) и (2) с учетом малого различия k_{01} и k_{02} даётся соотношениями

$$[M^\cdot] = \sqrt{\frac{I^*}{k_{02}} \left[\alpha \sqrt{1-\alpha} \left(\frac{k_{01}}{k_{02}} - 1 \right) + \frac{\alpha k_r[K] - (1-\alpha) k_m[M^\cdot]}{k_m[M] + k_r[K] + \sqrt{k_{02}}[I]} \right]} \quad (4)$$

$$[K^\cdot] = \sqrt{\frac{I^*}{k_{02}} \left[(1-\alpha) \sqrt{1-\alpha} \left(\frac{k_{01}}{k_{02}} - 1 \right) - \frac{\alpha k_r[K] - (1-\alpha) k_m[M^\cdot]}{k_m[M] + k_r[K] + \sqrt{k_{02}}[I]} \right]} \quad (5)$$

$$I^* = 2\langle f \rangle k_d[I] - k_{02}[K^\cdot]([M^\cdot] + [KM^\cdot]) \quad (6)$$

Соотношения (4)–(6) позволяют рассчитать скорости гомополимеризации V_m , привитой сополимеризации V_{pp} , суммарной полимеризации V

$$\begin{aligned} V_m &= k_p[M][M^\cdot], \quad V_{pp} = k_p[M][KM^\cdot] \\ v &= k_p[M]([M^\cdot] + [KM^\cdot]), \end{aligned} \quad (7)$$

где k_p – константа скорости роста.

Соотношения (1)–(7) получены для случая, когда концентрация мономера в окрестности цепи гомополимера и каучука одинакова. Это, как показало в работах [4, 5], справедливо при полимеризации стирола, который одинаково хорошо совместим и с ПС, и с каучуком. Когда в виде матричного полимера выступает САН или сополимер стирола с метилметакрилатом, то в соответствующие соотношения как для скорости, так и для баланса радикалов необходимо подставлять «локальные» концентрации мономера.

Таким образом, для скорости процесса сополимеризации получаем окончательно

$$v = v_0 \sqrt{1 - (1 - \alpha) \left(1 - \frac{f_2}{f_1} \right)} \sqrt{\frac{k_{02}}{k_{01}} (1 - \alpha) + \alpha} \sqrt{1 - \frac{\sqrt{k_{02}}[K^\cdot]}{\sqrt{2f_1}k_d[I]}} \quad (8)$$

Здесь v_0 – скорость полимеризации мономера без каучука. Она рассчитана при одинаковой мольной концентрации мономера.

Это выражение для v учитывает все возможные эффекты, приводящие к снижению скорости полимеризации в присутствии каучука.

Полученные соотношения позволяют рассчитать и эффективность прививки E , т. е. отношение мономера, вошедшего в привитую макромолеку-

лу, к общему количеству заполимеризованного мономера. Как было показано в работах [3, 6], $1 - E$ равно

$$1 - E = \left(\frac{[M^*]}{[M^*] + [KM^*]} \right)^2 \quad (9)$$

В случае, если нет никаких реакций передач ($k_k = k_m = 0$), то

$$\frac{1}{\sqrt{1-E}} = \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{k_{i2}[K]}{k_{ii}[M]}, \quad E \sim 2 \frac{k_{i2}}{k_{ii}} \cdot \frac{[K]}{[M]} \quad (10)$$

В случае, если нет взаимодействия инициатора с цепью каучука ($\alpha = 1$), то

$$E = \frac{2k_k[K]}{k_k[K] + k_m[M] + \sqrt{k_0[I]}} \quad (11)$$

Для мгновенных степеней полимеризации имеем

$$\frac{1}{P_{nm}} = C_m + C_k \frac{[K]}{[M]} + \frac{1-\lambda}{2} \frac{k_{01}}{k_{02}} \cdot \frac{v}{[M]^2} \quad (12)$$

$$\frac{1}{P_{npp}} = C_m + C_k \frac{[K]}{[M]} + \frac{1-\lambda}{2} \cdot \frac{k_{02}}{k_p^2} \cdot \frac{v}{[M]^2}, \quad (13)$$

где $C_m = \frac{k_m}{k_p}$, $C_k = \frac{k_k}{k_p}$, λ — доля обрыва путем диспропорционирования.

Соотношения для P_{nm} и P_{npp} , как видно из сравнения соотношений (12) и (13), различаются только третьим слагаемым. В области малых концентраций каучука ($k_{01} \approx k_{02}$) $P_{nm} \sim P_{npp}$, а при больших содержаниях каучука ($k_{02} < k_{01}$) $P_{npp} > P_{nm}$, что подтверждается экспериментально [1, 7].

Полимеризация после инверсии фаз. Инверсия фаз происходит при концентрации основного полимера, примерно равной концентрации каучука, т. е. система уже достаточно концентрирована. Здесь необходимо отметить, что морфологические изменения в полимеризующейся среде происходят непрерывно, поэтому можно говорить только условно о границе (области) инверсии фаз, где уменьшается роль тех или иных реакций. Фазовые границы резкие, основное количество привитого полимера уже образовалось и сконцентрировалось на границе раздела фаз.

В связи с этим реакции передачи цепи на каучук практически можно не учитывать. Это предположение находит также экспериментальное обоснование. Действительно, после инверсии фаз скорость привитой полимеризации близка к нулю, если инициатор не взаимодействует с каучуком. Фактически нет обрыва макрорадикалов, принадлежащих разным фазам (матрица и каучуковая). С ростом концентрации и при фазовом разделении резко возрастает «локальная» концентрация, поэтому эффективность инициирования может изменяться. Явления гель-эффекта должны проявляться в значительной степени. Все это говорит о том, что любые схемы полимеризации можно рассматривать как некоторое приближение, позволяющее только оценить функциональные зависимости.

С учетом сказанного выше баланс радикалов имеет вид

$$\alpha 2f_1 k_d[I] + k_m[M][KM^*] - k_{01}[M^*]^2 = 0 \quad (14)$$

$$(1-\alpha) 2f_2 k_d[I] - k_m[M][KM^*] - k_{02}[KM^*]^2 = 0 \quad (15)$$

Оценка констант элементарных реакций по данным работы [3] показывает, что $(1-\alpha) 2f_2 k_d[I] < \frac{k_m[M]^2}{k_{02}}$. Тогда

$$[KM^*] = \frac{(1-\alpha) 2f_2 k_d[I]}{k_m[M]} \quad (16)$$

$$[M^{\cdot}] = \sqrt{\frac{\alpha 2 f_1 k_d [I]}{k_{01}}} \quad (17)$$

и суммарная скорость процесса равна

$$v = k_p [M] \sqrt{\frac{2\langle f \rangle k_d [I(t)]}{k_{01}(t)}} \left[1 + \frac{(1-\alpha)f_2}{k_m[M]} \sqrt{\frac{2k_d[I]}{\langle f \rangle}} \right], \quad (18)$$

т. е. скорость полимеризации несколько растет с ростом содержания каучука $(1-\alpha) \sim [K]$.

Эффективность прививки дается выражением

$$\frac{1}{\sqrt{1-E}} = 1 + \frac{(1-\alpha)f_2}{k_m[M]} \sqrt{\frac{2k_d[I]}{\langle f \rangle}}, \quad (19)$$

а скорость реакции сшивки $k_{02} \left(\frac{(1-\alpha)2f_2k_d[I]}{k_m[M]} \right)^2$

Для мгновенных степеней полимеризации в этой области конверсий получаем

$$\frac{1}{P_{n,m}} = C_m + \frac{k_{01}}{k_p^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} \quad (20)$$

$$\frac{1}{P_{n,pr}} = C_m + C_k \frac{[K]}{[M]} \quad (21)$$

Из формул (20) и (21) видно, что ММ основного и привитого полимера выше, чем до инверсии фаз. Соотношение (20) также может быть получено из формулы (12), если предположить, что концентрация свободного каучука (второе слагаемое в формуле (12)), который может принять участие в реакции сополимеризации со стиролом, убывает в процессе полимеризации таким образом, что $C_k \frac{[K]}{[M]}$ пренебрежимо мала. Именно

подобная зависимость была экспериментально подтверждена в работе [8] для сополимеризации стирола с каучуком в широком интервале варьирования температурно-временных параметров процесса.

Несомненно, что количественный расчет по приведенным формулам v , $P_{n,m}$, $P_{n,pr}$ затруднителен, так как в области больших степеней превращения существенно изменение k_0 с конверсией [8]. Однако использование этих соотношений позволяет по ограниченной экспериментальной информации предсказать возможные изменения скорости и молекулярных параметров цепи.

На рис. 1–3 приведены расчетные зависимости v , $P_{n,m}$, $P_{n,pr}$ от концентрации каучука, полученные по соотношениям (8), (12), (13). Изменение констант скоростей элементарных реакций из-за присутствия каучука в полимеризационной среде оценивали с использованием следующих соотношений. Для расчета f_2 использовано предположение, что эффективность инициирования убывает с ростом концентрации каучука по закону, описывающему изменение коэффициента диффузии малых молекул D с концентрацией раствора c , согласно следующему соотношению, приведенному в работе [9]:

$$D = D_0 (1 - 2,6 c), \quad (22)$$

где $D_0 = D$ при $c=0$. Формула справедлива вдали от температуры стеклования.

Для расчета величины k_{02} использовали соотношение, полученное в работе [10]

$$k_{02} = k_{01} e^{-4,25[\eta]c}, \quad (23)$$

где k_{01} – константа скорости обрыва при полимеризации в отсутствии каучука, $[\eta]$ и c – характеристическая вязкость и концентрация каучука в весовых долях.

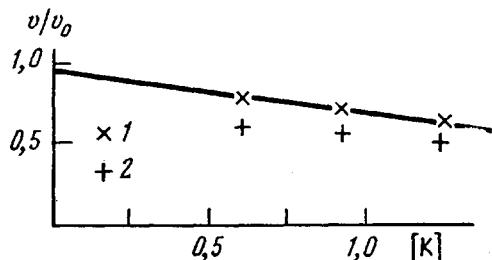


Рис. 1. Зависимость v/v_0 от $[K]$: 1 – экспериментальные данные из работы [3] (100° , $[I]=0,0031$ моль/л); 2 – экспериментальные данные из работы [6] (90° , $[I]=0,0017$ моль/л); прямая – расчет по формуле (8)

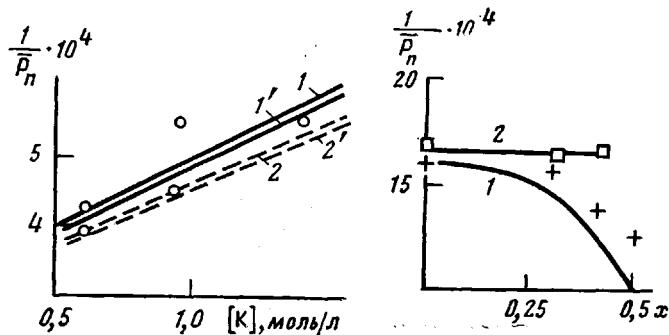


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{P_{n\text{м}}}$ (1, 1') и $\frac{1}{P_{n\text{пр}}}$ (2, 2') от концентрации каучука. 1, 2 – по данным работы [3], 1', 2' – по соотношениям (12), (13). Точки – экспериментальные значения $\frac{1}{P_{n\text{м}}}$ и $\frac{1}{P_{n\text{пр}}}$ для полимеризации

стирола в присутствии каучука при 100° и $[I]=0,0031$ моль/л [3]

Рис. 3. Зависимости $\frac{1}{P_{n\text{м}}}$ (1) и $\frac{1}{P_{n\text{пр}}}$ (2) от x . Кривые построены с

использованием соотношений (12), (13), (20), (21) для полимеризации стирола в присутствии каучука при 70° . $[I]=0,012$ моль/л, $[K]=-0,6$ моль/л. Точки – экспериментальные данные, приведенные в работе [1]

Для рассмотренного примера полимеризации стирола $[\eta]_k$ равна 2,2 дл/г, а при сополимеризации стирола с акрилонитрилом – 2,7 дл/г. Для расчета значения $[K]$ в зависимости от концентрации каучука использованы значения $\frac{k_{02}}{k_{01}}[K]$, приведенные в работе [3] и значения

k_{02}/k_{01} , рассчитанные по соотношению (23). Расчеты полимеризации стирола выполнены со следующими значениями констант: $k_{12}/k_{11}=2$; $k_d=2,3 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹; $f=0,9$; $k_p=1,67 \cdot 10^3$ л/моль·с; $k_{01}=1,9 \cdot 10^8$ л/моль·с; $[I]=-0,003$ л/моль; $C_k=1,1 \cdot 10^{-3}$; $c_m=3 \cdot 10^{-4}$, $\lambda=0$.

Из рис. 1 видно, что соотношение (8) достаточно хорошо описывает изменение скорости процесса с ростом концентрации каучука при полимеризации стирола (данные из работы [3]) и несколько хуже для случая сополимеризации стирола с акрилонитрилом в присутствии каучука (кривая 2). Очевидно, при оценке значений α , f_2/f_1 и концентрации сомономеров допущены неточности, которые в случае процесса сополимеризации стирола с акрилонитрилом достаточно велики.

Из рис. 2 видно, что соотношение (12) и (13) предсказывают зависи-

мость $P_{n,m}$ и $P_{n,p}$ аналогичную таковой, полученной в работе [3], с использованием соотношений, содержащих большее число параметров.

Из рис. 3 видно, что зависимость $P_{n,m}$ от конверсии x , рассчитанная с использованием соотношений (12) и (20), хорошо совпадает с экспериментальной, описанной в работе [1]. При этом учет зависимости k_0/k_p^2 от x выполнен с использованием результатов, описанных в работе [8].

Аналитические соотношения, полученные в работе, хорошо описывают экспериментальные закономерности и могут быть использованы для оценки влияния на качество продукта того или иного параметра полимеризующейся среды. При этом существенно, что полученные соотношения достаточно просты, и для их использования не требуется знания большого числа констант скоростей. Более того, для описания зависимости констант скоростей от температурно-временных параметров процесса довольно точно можно использовать соответствующие соотношения, полученные ранее для процесса полимеризации виниловых мономеров в отсутствие каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подосенова Н. Г., Баллова Г. Д., Вылегжанина К. А., Зинченко В. А., Будтов В. П. Журн. прикл. химии, 1983, т. 56, № 3, с. 639.
2. Locatelli J. I. Angew. Makromolek. Chemie, 1972, № 27, p. 201.
3. Manaresi P., Passalacqua V. Polymer, 1975, v. 16, p. 520.
4. Печерская А. А., Будтов В. П. Сб. науч. тр. ОНПО «Пластполимер»/Под ред. Егоровой Е. И. Л., 1979, с. 15.
5. Енальев В. Д., Носкова Н. А., Попов Н. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 14, № 9, с. 2013.
6. Bryoon A., Burnett G., Cameron G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 3255; 1974, v. 12, p. 1011.
7. Докукина Л. Ф., Дерягина Г. А., Хохлов В. А., Подосенова Н. Г. Сб. науч. тр. ОНПО «Пластполимер»/Под ред. Егоровой Е. И. Л., 1977, с. 25.
8. Баллова Г. Д., Булатова В. М., Вылегжанина К. А., Егорова Е. И., Сульженко Л. Л., Фраткина Г. П. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1827.
9. Будтов В. П., Консетов В. В. Физико-механические основы тепломассопереноса в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1984, с. 255.
10. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1302.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26.IV.1984

SIMULATION OF KINETICS OF THE PROCESS AND MMD OF PRODUCTS OF RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF RUBBER

Budtov V. P., Podosenova N. G., Revnov B. V.

Summary

The expressions describing kinetics of the process and MMD of products of radical polymerization of vinyl monomers in the presence of rubber are presented. Expressions have the analytical form being especially convenient for description of an experiment and permitting to evaluate the influence of various parameters of polymerizable medium on quality of the final product.