

УДК 541.64:542.952

**О ВЫБОРЕ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ГОМОГЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ КОНВЕРСИИ**

Будтов В. П., Подосенова Н. Г.

В работе проведен анализ изменения скорости радикальной полимеризации виниловых мономеров с глубиной превращения. Исходя из общего анализа скорости полимеризации, изменения со временем концентрации реагирующих компонент, дано объяснение всей совокупности экспериментальных данных и показана возможность единобразного описания как «явного», так и «скрытого» гель-эффекта. В работе на основе предложенной схемы, а также анализа литературных данных проведена интерпретация некоторых эмпирических закономерностей и предложены обобщенные параметры, описывающие многообразие экспериментальных данных при изучении скорости гомогенной радикальной полимеризации при глубоких степенях конверсии.

Известно, что при изотермической гомогенной радикальной полимеризации некоторых виниловых мономеров в области соответствующих конверсий X наблюдается «гель-эффект», проявляющийся в росте в той или иной степени скорости процесса v и молекулярных масс M образующихся продуктов [1]. Принято связывать наличие этого эффекта с изменением физического состояния среды и как следствие этого с изменением значений констант скоростей обрыва k_b растущих цепей [2] и появлением «долгоживущих» радикалов [3]. Вне объяснения с этой точки зрения остается обширный экспериментальный материал, где так называемый гель-эффект не проявляется, хотя и наблюдаются аналогичные изменения вязкости, диффузии с конверсией и т. д. Нами, исходя из общего анализа скорости полимеризации и изменения со временем процесса концентрации реагирующих компонент, была сделана попытка дать объяснения всей совокупности экспериментальных данных, т. е. описать единобразным способом как «явный», так и «скрытый» гель-эффект [4].

В этой работе на основе предложенной схемы, а также анализа литературных данных мы дадим интерпретацию некоторым эмпирическим закономерностям и попытаемся выбрать обобщенные параметры, описывающие многообразие экспериментальных данных при изучении скорости гомогенной радикальной полимеризации при глубоких степенях конверсии.

Общие соотношения для описания скорости радикальной полимеризации при глубоких степенях превращений. Для сравнительного описания закономерностей гель-эффекта в зависимости от типа мономера, инициатора и различных температурно-временных параметров процесса широко используют значения критических конверсий X_{kp} , начиная с которых наблюдается резкий рост v или M . Обычно пытаются найти обобщенные соотношения между X_{kp} и M в виде

$$X_{kp}M^a = \text{const}, \quad (1)$$

где a — величина, близкая к 0,2–1 для изученных систем [5–7]. Значения X_{kp} как и для разных систем, так и для одной системы, определяемые по различным зависимостям ($v(X)$, $M(X)$ и т. д.), существенно отличаются друг от друга, что не находит разумного объяснения в обсуждаемых в литературе моделях. В то же время учет изменения со временем кон-

центрации реагирующих компонентов позволяет значительно облегчить интерпретацию экспериментальных закономерностей.

В общем случае скорость полимеризации v определяется так:

$$v = k_p [M] \frac{\sqrt{2fk_{\text{расп}}[I]}}{\sqrt{k_o}}, \quad (2)$$

где k_p , k_o — константы скоростей роста и обрыва; $k_{\text{расп}}$ — константа скорости распада инициатора; f — эффективность инициирования; $[I]$, $[M]$ — концентрация инициатора и мономера соответственно. При расчетах и сопоставлении теоретических результатов с экспериментальными мы будем исходить либо из очевидных теоретических закономерностей, либо из некоторых эмпирических соотношений. Так, например, для описания изменения концентрации мономера $[M]$ и инициатора $[I]$ с конверсией (временем) мы используем соотношения

$$[M] = [M]_0 (1 - X) \quad (3)$$

$$[I] = [I]_0 e^{-k_{\text{расп}} t}, \quad (4)$$

где $[M]_0$, $[I]_0$ — значения $t=0$; t — время полимеризации. Для описания зависимости $fk_{\text{расп}}$ от X мы используем независимо определенные эмпирические соотношения [1]

$$(fk_{\text{расп}})_X / (fk_{\text{расп}})_0 = e^{B_1 \eta + B_2 \eta^2} = \omega(X), \quad (5)$$

где B_i — эмпирические константы; η — вязкость полимеризационной среды; ω — соответствующая функция. Обычно величина ω лежит в пределах 1—0,1. Для расчета вязкости можно использовать соотношение [8]

$$\eta = \eta_s (1 + \gamma c [\eta])^{1/\gamma} e^{\left\{ \frac{H_0}{RT} \frac{a\varphi}{1-a\varphi} \right\}}, \quad (6)$$

где η_s — вязкость растворителя; c — концентрация, г/дл; φ — объемная концентрация; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; H_0 — энергия активации вязкого течения растворителя.

Величины γ и a легко рассчитать по приближенным формулам [9]

$$\gamma = \begin{cases} 0,4(\alpha^3 - 1) & \alpha^3 < 2 \\ 0,4 & \alpha^3 > 2 \end{cases} \quad (7)$$

$$a = 1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \left(1 - \frac{T^*}{T} \right), \quad (8)$$

где α — коэффициент набухания макромолекулы; α_0 , α_1 — коэффициенты термического расширения растворителя и полимера; $T^* = T_c - 50$; T_c — температура стеклования.

Для описания изменения константы обрыва с ростом X можно использовать соотношение

$$k_o^{0,5} / k_p = e^{\beta_1 + \beta_2 X + \beta_3 X^2} = A^{-1}(X), \quad (9)$$

где A — соответствующая функция, а эмпирические коэффициенты β_i определены в работах [10, 11]. Величина A^{-1} может быть равна 1—100.

Обобщая все высказывание, получаем для $v(X)$

$$v(X) / v_0 = A \{ (1 - X) e^{-k_{\text{расп}} t} \} \omega(X), \quad (10)$$

где $v_0 = v(X)$ при $X=0$.

Таким образом, видно, что изменение v от X (или v/v_0 от X) описывается тремя сомножителями: сомножитель в фигурных скобках характеризует изменение концентрации реагентов со временем, два других — константу обрыва и $fk_{\text{расп}}$. При этом второй и третий сомножитель всегда убывают с ростом времени (конверсии), а первый всегда растет. Таким образом, изменение v с X определяется двумя противоположными тенден-

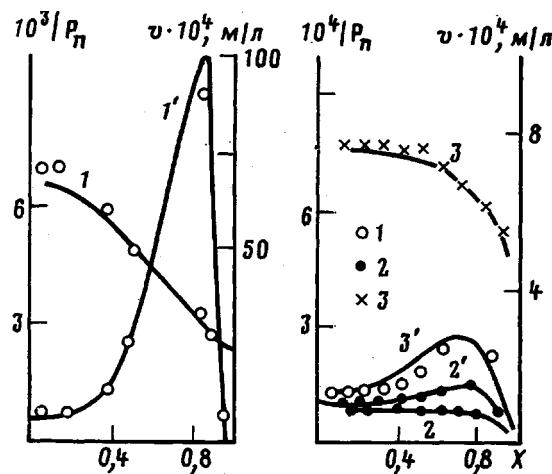


Рис. 1. Зависимости скорости процесса ($1'-3'$) и $1/\bar{P}_n$ ($1-3$) от конверсии X при полимеризации ММА в присутствии ДАК ($1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 70° (1), стирола в присутствии перекиси бензоила ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 75° (2) и трет-бутилпербензоата (0,1 моль/л) при 80° (3). Экспериментальные точки 1 – данные работы [11], 2, 3 – данные работы [13]

циями изменения сомножителей с ростом X . Характерно, что фактически только первый сомножитель k_o зависит от физических свойств среды (вязкость, диффузия), тогда как второй определяется химической активностью реагирующих компонентов.

Аналогичным образом (только соотношения несколько сложнее) описывается и зависимость M от X ¹.

На рис. 1 приведены рассчитанные зависимости v/v_0 и \bar{M}_n от X для некоторых типичных случаев. Видно, что полученные соотношения качественно описывают многообразие экспериментальных закономерностей.

Анализ эмпирических соотношений. Выбор обобщенных координат. Из приведенного выше анализа скорости гомогенной радикальной полимеризации при глубоких конверсиях (и временах полимеризации) видно, что все разнообразие в наблюдаемых эмпирических закономерностях, связанное с различными скоростями инициирования (разные типы инициаторов) и различными константами роста и т. д. (разные типы мономеров), описывается сомножителями $\omega(X)$ и множителем, заключенным в фигурные скобки. Поэтому можно надеяться, что анализ соотношения $A = v/v_0 \omega(X) \times \{(1-X)e^{-k_{\text{расп}}/2}\}$ как функции конверсии и других внешних и внутренних параметров сможет привести к получению обобщенных закономерностей для разных систем (мономер+инициатор).

На рис. 2 и 3 приведены зависимости A от X , полученные по экспериментальным данным работ [11–16] с использованием соотношений (3)–(6) (таблица). Молекулярные характеристики образующихся продуктов определены методом ГПХ [13, 16]. Видно, что как для систем, где «явно» проявляется гель-эффект, так и для систем, где гель-эффект в обычном понимании не проявляется (стирол и др.), наблюдаются однотипные зависимости A от X . При этом, как и ранее [5], наблюдается область значений X_{kp} , для которой характерно резкое изменение наклона A от X . Зависимость X_{kp} от средневесовой степени полимеризации \bar{P}_w описывается соотношением типа (рис. 4): $X_{kp} = 14,1 \bar{P}_w^{0,50}$. Хотелось бы подчеркнуть, что на этом графике нанесены данные и для полимеризации стирола, где в явном виде гель-эффект не проявляется. Таким образом, выбрав соответствующие координаты, удалось единообразно описать зависимость X_{kp} от \bar{P}_w для широкого круга систем, различающихся строением мономерного звена (ММА, стирол и др.), наличием в системе различных инициаторов, регуляторов роста цепи и т. д.

¹ Более подробно см. в работе [4].

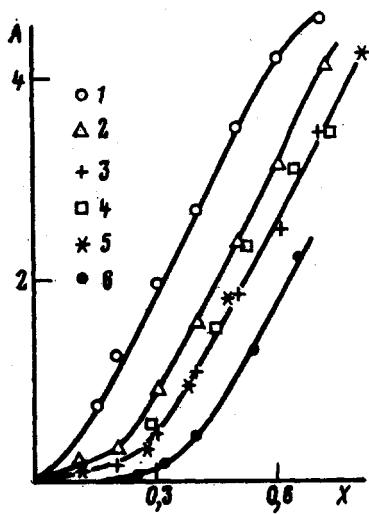


Рис. 2

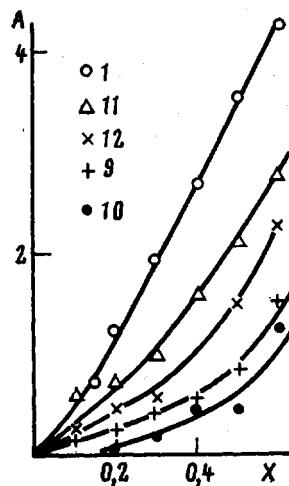


Рис. 3

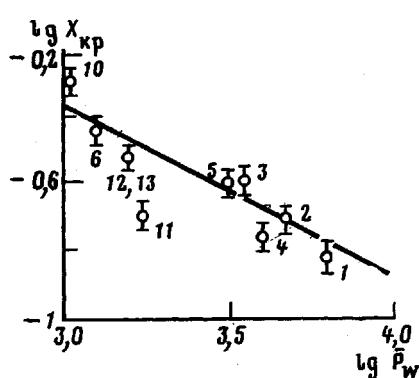


Рис. 4

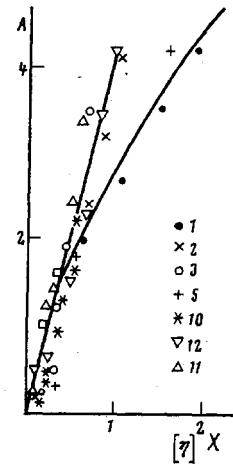


Рис. 5

Рис. 2. Зависимость $A = \frac{v}{v_0 \omega(X) (1-X) e^{-k_{\text{расп}} t/2}}$ от конверсии при полимеризации ММА. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 3. Зависимость A от конверсии при полимеризации разных мономеров. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 4. Зависимость $X_{\text{кр}}$ от P_w . Цифры у экспериментальных точек соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 5. Зависимость A от $X[\eta]$ при полимеризации стирола и ММА. Цифры у экспериментальных точек соответствуют номерам образцов в таблице

Рассмотрим теперь возможность приведения в единую зависимость A от X . Известно, что изменение константы скорости обрыва растущих цепей при столкновении двух радикалов в значительной степени связано с диффузионным контролем реакции, т. е. с уменьшением подвижности макрорадикалов. Подвижность макрорадикалов в общем определяется теми же параметрами, что и вязкость растворов полимеров. Сопоставление кривых на рис. 2 и 3 с данными по вязкости растворов полимеров [8, 9, 17] убеждает нас в такой корреляции. Известно, что для обобщения данных

Значения X_{kp} , \bar{P}_w в области X_{kp} и условия процесса полимеризации

Образец, №	Полимер	Условия полимеризации			X_{kp}	$\bar{P}_w \cdot 10^{-3}$
		T°	[инициатор]	[регулятор]		
			моль/л	моль/л		
1	ПММА-1	60	Перекись лаурила, 0,01	—	0,15	6
2	ПММА-1	60	То же	Н.лаурил меркаптан, 0,003	0,2	4,6
3	ПММА-1	60	»	То же 0,01	0,25	3,5
4	ПММА-1	70	Перекись бензоила, 0,077	—	0,175	4
5	ПММА-1		ДАК, 0,017	—	0,25	3
6	ПММА-1	90	То же	—	0,45	1,2
7	ПММА-2	70	Перекись бензоила, 0,012	—	0,3	—
8	ПММА-4		То же	—	0,3	—
9	ПММА-16	70		—	0,5	—
10	ПММА-8	70		—	0,5	1
11	ПС	75	Перекись бензоила, 0,017	—	0,2	1,7
12	ПС	75	То же	Н.бутилмеркаптан, 0,006	0,3	1,5
13	ПС	75	»	Трет-пентадодицилмеркаптан, 0,006	0,3	1,55

по вязкости полимеров используют обобщенную координату $c[\eta]^2$. В нашем случае величина $[\eta]$ для некоторых систем является функцией времени, так как в процессе полимеризации со временем меняется и M . Таким образом, ордината предлагаемого обобщающего графика $X[\eta]$ зависит от времени процесса через $[\eta](t)$ и через $X(t)$.

На рис. 5 приведены зависимости A от $X[\eta]$ для всех обсуждаемых систем². Видно (в сопоставлении с рис. 2 и 3), что удается добиться значительного совмещения кривых для разных систем. При этом большинство данных описывается соотношением

$$\ln A = -4,2X[\eta] \quad (11)$$

Отклонение от этой прямой⁴ некоторых данных для полимеризации ММА мы связывали со значительно большей M ($P_w > 10^4$).

Существенно, что на зависимости A от $X[\eta]$ отсутствует область резкого изменения наклона, наблюдавшаяся на рис. 2 и 3. Это обстоятельство понятно, так как мы также учли изменение $[\eta]$ со временем (конверсии).

Таким образом, удалось выбрать координаты представления скорости радикальной гомофазной полимеризации, в которых описываются единобразным способом проявления как «скрытого», так и «явного» гель-эффекта. Предложенные координаты инвариантны к условиям проведения процесса, строению мономерного звена, инициатора, температуры и т. д.

В заключение авторы благодарят за обсуждение и замечания Б. А. Долгоплоска, В. А. Кабанова, Г. П. Гладышева, В. П. Зубова, С. С. Иванчева.

ЛИТЕРАТУРА

- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 230.
- Norrish R. G., Smith R. R. Nature, 1942, v. 150, № 2, p. 336.

² Надо отметить, что получение единой зависимости в координатах $\eta = f(c[\eta])$ невозможно, хотя значительное обобщение и достигается [8, 18].

³ Величины $[\eta]$ как функции M рассчитывали с использованием приведенных в литературе данных [20, 21].

⁴ Необходимо отметить, что подобный веер обобщенных кривых наблюдается и для соответствующих зависимостей для вязкости растворов.

3. Эдельштейн О. А., Смирнов Б. Р., Грачев В. П., Королев Г. В. В кн.: Химия ароматических и непредельных соединений. Иркутск, 1971, с. 374.
4. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. В кн.: Всесоюз. конф. «Математическое моделирование и аппаратурное оформление полимеризационных процессов». Владимир: ВНИИСС, 1983.
5. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 613.
6. Lee H. B., Turner D. T. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 231.
7. Ефимов Л. И., Сметанина И. Е., Неводчиков Н. Е., Пузанова И. В. В кн.: Физико-химические основы синтеза переработки полимеров. Горький: ГГУ, 1980, с. 17.
8. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1355.
9. Будтов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 15.
10. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г. Журн. прикл. химии, 1983, т. 50, № 2, с. 296.
11. Hui A. W., Hamielec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 3, p. 749.
12. Balke S. T., Hamielec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 4, p. 905.
13. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Бовкуненко О. П., Мельниченко В. И. Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 9, с. 2050.
14. Королев Б. А., Лачинов М. Б., Зубов В. П. В кн.: Новое в реологии полимеров. М.: ИНХС АН СССР, 1981, с. 320.
15. Енальев В. Д., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, № 7, с. 715.
16. Сметанина И. Е., Емельянов Д. Н. В кн.: Новое в реологии полимеров. М.: ИНХС АН СССР, 1981, с. 173.
17. Древаль В. Е., Ботвинник Г. О., Малкин А. Я., Тагер А. А. Механика полимеров, 1972, № 6, с. 1110.
18. Budtov V. P. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 3, p. 191.
19. Nishimura J. J. Polymer Sci., 1965, v. 3, № 1, p. 283.
20. Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977, v. 15, № 1, p. 283.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
9.XI.1983

**ON THE CHOICE OF GENERALIZED PLOTS FOR DESCRIPTION
OF THE CHANGE OF THE RATE OF HOMOGENEOUS RADICAL
POLYMERIZATION AT HIGH DEGREES OF CONVERSION**

Budtov V. P., Podosenova N. G.

S u m m a r y

The change of the rate of radical polymerization of vinyl monomers with conversion is analysed. From general analysis of the rate of polymerization and change of reagents concentrations with time the experimental data are explained and the possibility of the uniform description both of «evident» and «hidden» gel effect is shown. Basing on the proposed scheme and analysis of literature data some empiric regularities are interpreted and generalized parameters describing all experimental data on the rate of homogeneous radical polymerization at high degrees of conversion are proposed.