

УДК 541.64:542.952

**ОБ УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОСТИ В ПРОЦЕССАХ
РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Ракоци Д., Губка Г., Опреску К.

Показано, что общепринятое при изучении кинетики сополимеризации условие стационарности является неточным. Это заключение следует из анализа математического симулирования процесса сополимеризации двух мономеров с использованием общепринятой схемы реакций. Предложены реальные условия квазистационарности и в этих условиях проведено обсуждение уравнения состава сополимеров.

Аналитические отношения, используемые в кинетике радикальной сополимеризации, основываются на определенных неизменных гипотезах, из которых выведены соотношения между концентрацией свободных радикалов в системе, уравнение общей скорости сополимеризации и уравнение состава сополимера.

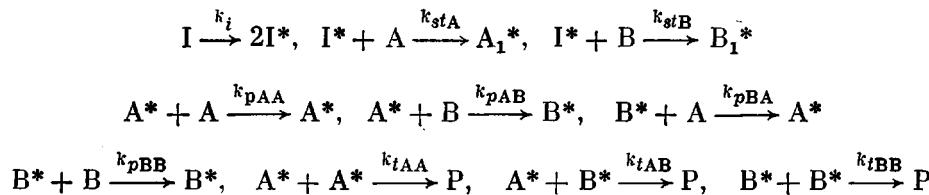
Считаем смесь реакции однородной; она содержит мономеры A, B, соответствующие радикалы A^* , B^* , инициатор I и первичные радикалы I^* , растворитель S и полимер P. Мы будем пользоваться теми же обозначениями и для мольных концентраций компонентов систем.

Уравнение состава сополимера было выведено Майо и Льюисом [1] с использованием принципа стационарного состояния: концентрация каждого вида радикалов в системе должна сохранять определенное характерное значение, так, чтобы скорость взаимодействия цепи, заканчивающейся звеном A^* , с мономером B (p_{AB}), была равна скорости взаимодействия цепи, заканчивающейся звеном B^* , с мономером A (p_{BA}).

Долгое время считали, что вышеуказанный постулат можно исключить, используя статистический вывод, сформулированный Голдфингером [2].

Недавно Тиле [3] указал на эквивалентность этих двух доказательств.

Так как концентрация свободных радикалов в системе очень мала и ее трудно определить опытным путем, для проведения анализа условий неизменности прибегли к моделированию процесса, используя математическую модель радикальной сополимеризации, основанную на следующем механизме реакции:



Выбрали идеальную модель без перехода и реинициирования для проверки используемых постулатов при выводе уравнения состава в отсутствие указанных мешающих факторов.

В используемых гипотезах активность радикалов не зависит от длины цепи — она определяется только группами конечных мономеров. Реакции роста цепи являются необратимыми; мольные концентрации компонентов реакционной системы определяются следующими дифференциальными

ми уравнениями:

$$dI/dt = -k_I I \quad (1)$$

$$dI^*/dt = 2fk_I I - v_A - v_B \quad (2)$$

$$dA^*/dt = v_A - t_A - p_{AB} + p_{BA} \quad (3)$$

$$dB^*/dt = v_B - t_B + p_{AB} - p_{BA} \quad (4)$$

$$dA/dt = -v_A - p_{AA} - p_{BA} \quad (5)$$

$$dB/dt = -v_B - p_{BB} - p_{AB} \quad (6)$$

при исходных условиях $t=0$: $I=I_0$, $I^*=0$, $A_0^*=0$, $B_0^*=0$, $A=A_0$, $B=B_0$ моль/л; f – фактор эффективности инициирования; v_A и v_B – скорости инициированных реакций с исходными радикалами ($v_A=k_{st\ A}AI^*$ и $v_B=k_{st\ B}BI^*$); t_A и t_B – скорости обрыва цепей ($t_A=k_{t\ AA}(A^*)^2+k_{t\ AB}A^*B$; $t_B=k_{t\ BB}(B^*)^2+k_{t\ AB}(A^*B)$). Скорости реакций роста цепей равны:

$$p_{AB}=k_p_{AB}A^*B, \quad p_{BA}=k_p_{BA}B^*A, \quad p_{AA}=k_p_{AA}A^*A, \quad p_{BB}=k_p_{BB}B^*B.$$

Чтобы определить изменение концентрации компонентов системы, на первом этапе прибегли к числовому интегрированию системы уравнений (1)–(6), используя упрощенный метод Рунгэ – Кутта [4].

Далее анализировали результаты, полученные моделированием для гипотетической физической системы, которая характеризуется следующими константами:

$$k_i = 1,29 \cdot 10^{15} \exp(-127\,600/(8,3143 T))$$

$$r_A = k_p_{AA}/k_p_{AB} = \exp(0,04736 - 235,45/T)$$

$$r_B = k_p_{BB}/k_p_{BA} = \exp(0,1183 - 285,36/T)$$

$$k_p_{BB} = k_{st\ A} = 2,2 \cdot 10^7 \exp(-7800/(1,9872 T))$$

$$k_p_{BB} = k_{st\ B} = 0,51 \cdot 10^7 \exp(-6300/(1,9872 T))$$

$$k_{t\ AA} = 10^{7,76} \exp(-7900/(8,3143 T))$$

$$k_{t\ BB} = 10^{8,04} \exp(-50\,000/(8,3143 T))$$

$$k_{t\ AB} = \Phi(k_{t\ AA}k_{t\ BB})^{0,5}, \quad \Phi = 12, \quad f = 0,67$$

T – температура в градусах Кельвина.

Константы роста [5] и обрыва [6] цепей использовали для системы стирола – метилметакрилат, а константа инициирования взята для азотизобутиронитрила [7]. Исходные концентрации, использованные в расчетах, равны: $A=1,5$, $B=0,5$ и $I=0,01$ моль/л.

Изменение мольных концентраций активных центров I^* , A^* , B^* и мольных конверсий мономеров и инициатора представлены на рис. 1. В очень короткий отрезок времени количество свободных радикалов в системе достигает относительно постоянной величины, которая сохраняется длительный период времени, после чего начинает изменяться вместе с изменением скорости инициирования и концентрации мономеров в системе.

На рис. 2 представлено изменение членов системы уравнений [4]

$$\begin{aligned} \delta_{1A} &= v_A - t_A, \quad \delta_{1B} = v_B - t_B \\ \delta_{2A} &= -p_{AB} + p_{BA}, \quad \delta_{2B} = p_{AB} - p_{BA} \\ d[A^*]/dt &= \delta_{1A} + \delta_{2A}, \quad dB^*/dt = \delta_{1B} + \delta_{2B} \end{aligned} \quad (7)$$

В начальный нестационарный период члены δ_1 и δ_2 имеют разные величины, что приводит к большим значениям производных dA^*/dt , dB^*/dt и соответственно к большим изменениям концентрации свободных радикалов

$$|\delta_{1A}| \approx |\delta_{2A}| \approx |dA^*/dt|, \quad |\delta_{1B}| \approx |\delta_{2B}| \approx |dB^*/dt|$$

В следующий квазистационарный период члены δ_1 и δ_2 имеют очень близкие абсолютные значения и противоположные знаки, что приводит

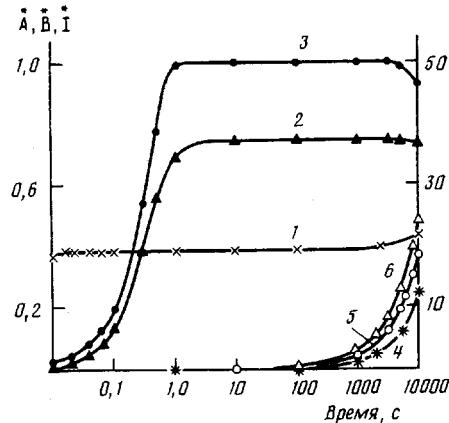


Рис. 1

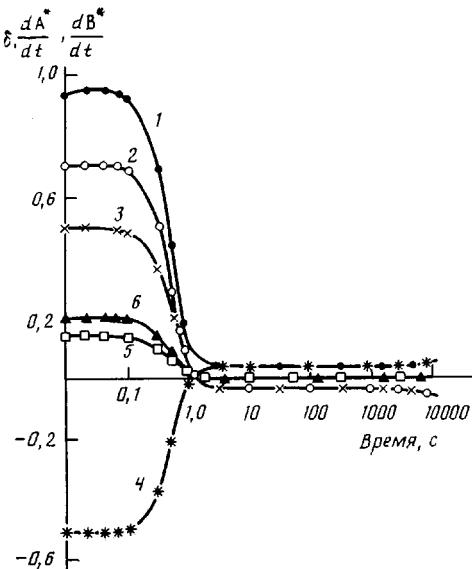


Рис. 2

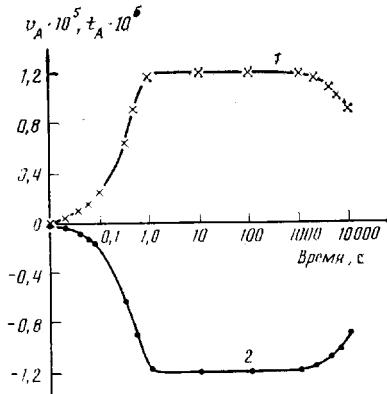


Рис. 3

к очень малым значениям производных и к медленным изменениям концентрации свободных радикалов

$$|\delta_{1A}| = |\delta_{2A}| \gg |dA^*/dt|, |\delta_{1B}| = |\delta_{2B}| \gg |dB^*/dt|$$

Так как члены δ_1 и δ_2 имеют тот же порядок величин, они не могут не влиять друг на друга, и условия квазистационарности для свободных радикалов можно записать

$$v_A - t_A - p_{AB} + p_{BA} = 0, \quad v_B - t_B + p_{AB} - p_{BA} = 0$$

или

$$v_A + p_{BA} = p_{AB} + t_A \quad (8a)$$

$$v_B + p_{AB} = p_{BA} + t_B \quad (8b)$$

Эти уравнения показывают, что общая скорость образования равна общей скорости исчезновения свободных радикалов A^* и B^* соответственно.

Сложив уравнения (8), получим общее условие квазистационарности для общей концентрации свободных радикалов в системе

$$v_A + v_B = t_A + t_B, \quad (9)$$

которое показывает, что общая скорость инициирования равна общей скорости обрыва.

На рис. 3 сопоставлены общие скорости образования и исчезновения свободных радикалов. Хотя и видна прогрессивная перемена, вызванная химическими превращениями, равенство между скоростями образования и исчезновения свободных радикалов сохраняется.

Разделив уравнение (8а) на общую скорость инициирования, получим

$$v_A/(v_A+v_B)+p_{BA}/(v_A+v_B)=t_A/(v_A+v_B)+p_{AB}/(v_A+v_B) \quad (10)$$

Первый член левой части уравнения (10) меньше единицы. Из неравенства $t_A < t_A + t_B$ и уравнения (9) следует, что и второй член правой части уравнения (10) будет меньше единицы. Члены $p_{BA}/(v_A+v_B)$ и $p_{AB}/(v_A+v_B)$ являются составляющими величины длины кинетической цепи l , определяемой как отношение общей скорости роста цепи к общей скорости инициирования.

$$l = p_{BA}/(v_A+v_B) + p_{AB}/(v_A+v_B) + p_{AA}/(v_A+v_B) + p_{BB}/(v_A+v_B)$$

В таблице приведены рассчитанные значения длины кинетической цепи и членов уравнения (10). Если опустить члены v_A , t_A и соответственно v_B и t_B , то соотношение $p_{AB}=p_{BA}$, выведенное из условия стационарности (8), будет тем более приближением, чем больше длина кинетической цепи. Из уравнения (8а) вытекает

$$p_{AB}/p_{BA}=1+\varepsilon, \quad (12)$$

где

$$\varepsilon = (v_A - t_A)/p_{BA} \quad (13)$$

Введем выражение члена p_{BA} , полученное из соотношения (8а) в уравнение (5) и выражение члена p_{AB} , полученное из соотношения (8б), в уравнение (6), поделим выражение (5) на (6) и с учетом уравнения (12) получим

$$dA/dB = (1+\varepsilon)(r_A[A/B]+1+\varepsilon_A)/(r_B[B/A]+1+\varepsilon_B), \quad (14)$$

где $\varepsilon_A = t_A/p_{AB}$, $\varepsilon_B = t_B/p_{BA}$.

Поскольку

$$v_A - t_A < v_A < v_A + v_B, \quad t_A < t_A + t_B = v_A + v_B, \quad t_B < t_A + t_B = v_A + v_B,$$

очевидно, что

$$\varepsilon < \varepsilon_1 = (v_A + v_B)/p_{BA}, \quad \varepsilon_A < \varepsilon_2 = (v_A + v_B)/p_{AB}, \quad \varepsilon_B < \varepsilon_1 = (v_A + v_B)/p_{BA}$$

Численные значения членов $1/\varepsilon_1$ и $1/\varepsilon_2$ приведены в таблице.

Численные значения членов l , ε_1 и ε_2 для системы стирол – метилметакрилат

Время, с	l	$\frac{v_A}{v_A+v_B}$	$\frac{1}{\varepsilon_1} = \frac{p_{BA}}{v_A+v_B}$	$\frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{p_{AB}}{v_A+v_B}$	$\frac{t_A}{v_A+v_B}$
----------	-----	-----------------------	--	--	-----------------------

Температура 60°

1	261,7	0,5729	70,26	70,26	0,5067
10	272,8	0,5729	73,26	73,26	0,5510
100	272,4	0,5731	73,13	73,11	0,5510
1 000	268,5	0,5748	71,91	71,89	0,5414
5 000	256,3	0,5822	66,78	66,75	0,5532
10 000	234,2	0,5916	61,03	60,99	0,5555

Температура 90°

1	87,14	0,6180	22,60	22,52	0,5067
10	87,11	0,6182	22,58	22,51	0,5426
100	86,86	0,6203	22,44	22,36	0,5430
1 000	87,39	0,6395	21,85	21,75	0,5476
5 000	149,4	0,6886	33,97	33,84	0,5606
10 000	489,3	0,7075	106,8	106,7	0,5663

Благодаря тому, что ε — величины, обратные длине кинетической цепи l , влияние их в уравнении состава является незначительным. Исключив члены ε из уравнения (14), получим классическое уравнение состава сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mayo F. R., Lewis F. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
2. Goldfinger G., Kane T. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. P. 462.
3. Theil M. H. // J. Polymer Sci. 1983. V. 21. P. 633.
4. Villadsen J., Michelsen M. L. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation. New Jersey, 1978. P. A. 9.
5. Korus R., O'Driscoll K. F. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975. P. 11—45.
6. Masson J. C. // Polymer Handbook/Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975. P. 11—1.
7. Allen P. E. M., Patrick C. R. // Kinetics and Mechanism of Polymerization Reactions. N. Y., 1974. P. 153.

Политехнический институт,
Бухарест, Румыния

Поступила в редакцию
21.VII.1986

STATIONARITY CONDITIONS IN RADICAL COPOLYMERIZATION

Rakoci D., Gubka G., Opresku K.

Summary

The copolymerization process has been simulated with the aid of the usual mathematical model of radical polymerization focusing on stationarity conditions and the evolution of chemical species in the system. It is shown that the underlying assumption in radical copolymerization kinetics is incorrect. The real quasistationarity conditions and their consequences on polymer composition equation are discussed.