

УДК 541.64:517.11

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИ-*трет*-БУТИЛАКРИЛАТА В СМЕСЯХ  
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ****Ермаков И. В., Литманович А. Д.**

Исследована деструкция поли-*трет*-бутилакрилата в смесях с полиакриловой кислотой состава 1:10, приготовленных методом лиофильной сушки. Природа растворителя, используемого для приготовления смеси, существенно влияет на форму кинетической кривой деструкции. Предложены математические модели, связывающие структуру смеси и интенсивность обмена макромолекул реагирующего полимера между частицей и межфазным слоем с кинетикой реакции. Кинетические данные могут служить источником информации о структуре исходной смеси, причем для адекватного описания кинетики реакции следует учесть диффузионные факторы.

Свойства полимерной смеси в значительной степени определяются межмолекулярным взаимодействием компонентов в межфазном слое. Особый интерес представляет возможное влияние такого взаимодействия на кинетику макромолекулярной реакции, протекающей в смеси полимеров.

Удобный объект для изучения особенностей реакции в полимерных смесях — деструкция боковых групп поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА, звено — ТБА): отщепляется изобутилен, и в цепи образуются звенья акриловой кислоты (АК) [1]. Деструкция чистого ПТБА протекает с резко выраженным автоускорением, обусловленным как внутри-, так и межмолекулярным взаимодействием звеньев ТБА и АК, причем, как было показано в работах [2, 3], именно межмолекулярное взаимодействие вносит основной вклад в ускорение реакции. Высокая чувствительность деструкции *трет*-бутилакрилатных групп к внешнему микроокружению позволила выявить значительные кинетические эффекты при осуществлении реакции в смесях полимеров.

Так, в композициях с полиэтиленгликолем обнаружено сильное замедление деструкции ПТБА, обусловленное связыванием ускоряющих реакцию карбоксильных групп [4, 5]. В смесях же с полиакриловой кислотой (ПАК) реакция ускоряется в результате межцепного взаимодействия групп ТБА и АК [6].

Таким образом, открываются новые возможности контроля поведения химического поведения полимера в композициях путем введения в смесь полимерных компонентов, тормозящих или ускоряющих реакцию. Кроме того, при частичном химическом превращении одного из компонентов изменяется межмолекулярное взаимодействие в межфазном слое, и, следовательно, таким способом можно направленно изменять физико-химические свойства полимерной смеси. Такого рода практические аспекты вызывают необходимость количественного описания реакции в полимерных смесях.

Для этой цели требуется математическая модель, основанная на детальной физико-химической картине процесса (размере частиц дисперсной фазы и структуре межфазного слоя, соотношения химической реакции и диффузии) и использующая набор соответствующих параметров (констант скорости реакции, коэффициентов самодиффузии и взаимодиффузии компонентов). Получение всей необходимой информации связано с весьма сложными экспериментальными исследованиями, которые далеко не всег-

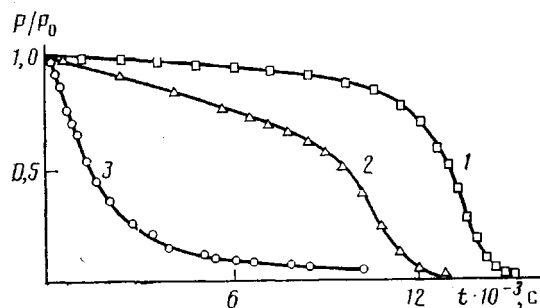


Рис. 1. Кинетика деструкции ПТБА при 453 К в чистом виде (1) и в смесях с ПАК (1 : 10), полученных из раствора в системе диоксан – вода (2) и *трет*-бутанол – вода (3). Здесь и далее  $P_0$  и  $P$  – исходная и текущая доли звеньев ТБА в реагирующем ПТБА

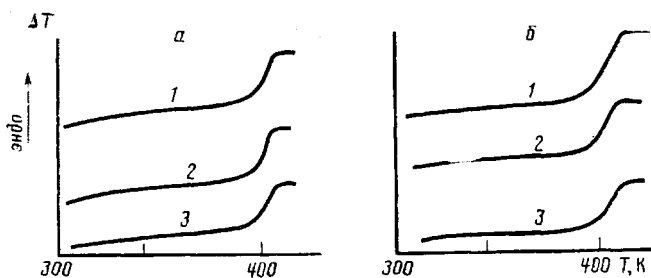


Рис. 2. ДСК-термограммы смесей ПТБА – ПАК, полученных из системы диоксан – вода (а) и *трет*-бутанол – вода (б). Конверсия ПТБА 0 (1), 30 (2) и 50% (3)

да могут быть реализованы. Тем большую ценность для построения адекватной теории приобретает анализ относительно легко доступных кинетических данных с помощью сравнительно простых математических моделей. В настоящей работе предлагаются простейшие математические модели для предварительного анализа кинетики деструкции ПТБА в смеси с большим избытком ПАК.

ПТБА ( $\bar{M}_n = 3,8 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,6$ ) получали, как описано ранее [1]. Две смеси ПТБА с ПАК ( $\bar{M}_n = 10^6$ ) одного и того же состава 1 : 10 (в осново-молях) готовили из 2%-ного общего раствора компонентов методом лиофильной сушки. В качестве растворителя использовали смеси *трет*-бутанол : вода и диоксан : вода в соотношениях 7 : 1 и 50 : 1 (по объему) соответственно.

Кинетику деструкции ПТБА в смесях изучали методом пиролизической ГЖХ в изотермическом режиме при 453 К [2].

Температуры стеклования определяли методом ДСК на приборе DSK-2 «Du Pont Instruments» по общепринятой методике<sup>1</sup>. Навески образцов 4–7 мг, скорость сканирования 20 град/мин.

На рис. 1 представлена кинетика деструкции ПТБА в чистом виде и в композициях с ПАК, полученных из разных растворителей. Как видно, природа растворителя, используемого для приготовления полимерной смеси, существенно влияет на кинетику деструкции ТБА-звеньев (несмотря на то что состав смесей одинаков). Такие различия в начальной скорости и форме кинетических кривых деструкции естественно связать с различиями в структуре композиций, прежде всего с характерными для каждой из них размерами частиц ПТБА и соотношением количеств ПТБА в частицах и межфазном слое. Существенно, что релаксационные процессы, в результате которых обе композиции должны бы перейти в равновесное состояние, протекают, очевидно, достаточно медленно; именно поэтому исходная структура смеси оказывает столь сильное влияние на характер кинетической кривой.

По данным ДСК, использованные в настоящей работе и тщательно

<sup>1</sup> Авторы благодарят О. Б. Соломатину (ИХФ АН СССР) и О. В. Якубович (МИТХТ им. М. В. Ломоносова) за проведение ДСК-измерений.

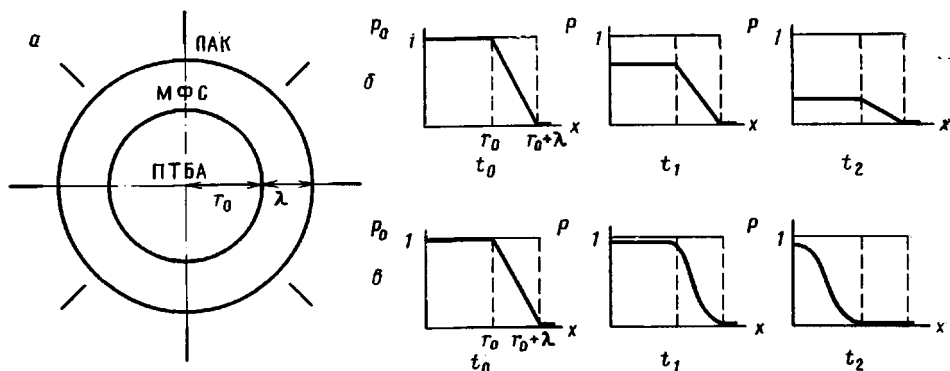


Рис. 3. Предполагаемая структура смеси ПТБА – ПАК (а) и изменение концентрации звеньев ТБА с конверсией для моделей идеального обмена (б) и «химической эстафеты» (в). МФС – межфазный слой

высушенные от гигроскопической влаги прогреванием в потоке гелия или в вакууме полимеры имеют следующие температуры стеклования  $T_g$ : 325–327 для ПТБА и 406–408 К для ПАК.

На рис. 2 представлены данные калориметрии. Для обеих смесей ПТБА – ПАК как в исходном состоянии, так и при конверсии ПТБА 30 и 50% наблюдается лишь один переход в области 406–408 К, соответствующий  $T_g$  ПАК. Следовательно, обе исходные смеси содержат частицы ПТБА меньшего размера, чем требуется для обнаружения второй фазы методом ДСК (порядка десятков нанометров). Более того, как следует из рис. 2, если в условиях опыта и происходит сегрегация деструктурирующего ПТБА, его частицы также не достигают размеров, соответствующих чувствительности метода ДСК (в ходе опыта при 453 К ПАК дегидратирует на несколько процентов, но такие степени превращения, очевидно, еще заметно не сказываются на ее  $T_g$ ; только при прогревании ПАК при 473 К в течение 6 ч  $T_g$  продукта ее деструкции повышается до 464–465 К).

Данные кинетики и калориметрии в известной мере согласуются между собой и должны учитываться при математическом моделировании.

**Модели реакции.** Предположим, что в случае большого (напомним – в эксперименте десятикратного) избытка ПАК реализуется следующая структура смеси (рис. 3): в среде ПАК находятся сферы ПТБА радиуса  $r_0$ , окруженные межфазным слоем толщиной  $\lambda$ , причем в этом слое имеется линейное изменение концентрации макромолекул деструктурирующего ПТБА. Примем также для простоты, что такая структура композиции сохраняется во времени, т. е. не происходит взаимодиффузии ПТБА и ПАК.

Обозначим вероятности найти звено ТБА в сфере и в межфазном слое на расстоянии  $x$  от центра сферы соответственно  $p_s(x)$  и  $p_l(x)$ , а вероятности найти звено ТБА в цепи деструктурирующего ПТБА в сфере и МФС (имеющие смысл состава макромолекул ПТБА на расстоянии  $x$  от центра сферы) через  $P_s(x)$  и  $P_l(x)$ . Очевидно, что  $p(x)$  и  $P(x)$  связаны следующим образом:  $p_s(x) = P_s(x)$ , поскольку сфера содержит только реагирующий ПТБА, и  $p_l(x) = P_l(x) [1 - (x - r_0)/\lambda]$ , где  $[1 - (x - r_0)/\lambda]$  – вероятность того, что выбранное звено в межфазном слое принадлежит цепи реагирующего ПТБА. Тогда, интегрируя по всему объему ПТБА в сфере и в МФС, получим средние по сфере и межфазному слою составы деструктурирующего ПТБА, т. е.

$$\bar{P}_s = \frac{1}{V_s} \int_0^{r_0} p_s(x) 4\pi x^2 dx = \frac{1}{V_s} \int_0^{r_0} P_s(x) 4\pi x^2 dx \quad (1)$$

и

$$\bar{P}_l = \frac{1}{V_l} \int_{r_0}^{r_0+\lambda} p_l(x) 4\pi x^2 dx = \frac{1}{V_l} \int_{r_0}^{r_0+\lambda} P_l(x) \left(1 - \frac{x-r_0}{\lambda}\right) 4\pi x^2 dx, \quad (2)$$

где  $V_s = 4/3 \pi r_0^3$  и  $v_l = \int_{r_0}^{r_0+\lambda} \left(1 - \frac{x-r_0}{\lambda}\right) 4\pi x^2 dx = \frac{1}{12\lambda} 4\pi r_0^4 [(1+\lambda/r_0)^4 - 4(\lambda/r_0) - 1]$  — объемы ПТБА, содержащегося в сфере и межфазном слое соответственно.

Из  $\bar{P}_s$  и  $\bar{P}_l$  легко рассчитать средний состав ПТБА во всей частице — величину, которая реально измеряется в кинетическом эксперименте

$$\bar{P} = g_s \bar{P}_s + (1 - g_s) \bar{P}_l, \quad (3)$$

где  $g_s$  — доля от общего количества ПТБА, содержащаяся в сфере

$$g_s = \frac{V_s}{V_s + v_l} = \frac{4(\lambda/r_0)}{(1 + \lambda/r_0)^4 - 1}$$

Поскольку находящиеся в межфазном слое макромолекулы ПТБА благодаря взаимодействию с ПАК деструктируют быстрее, чем в сфере, начальная скорость реакции определяется, очевидно, соотношением объемов ПТБА, содержащегося в сфере и в межфазном слое, т. е. величиной  $g_s$ .

Дальнейшее протекание реакции зависит (в рамках принятого выше допущения о сохранении исходной структуры композиции) от интенсивности диффузионного обмена макромолекул деструктирующего ПТБА между сферой и МФС. Предлагаемые простейшие модели соответствуют двум крайним случаям: мгновенному обмену между сферой и межфазным слоем — модель «идеального обмена», или отсутствию всякого обмена (поступательная диффузия запрещена) и передаче ускоряющего действия карбоксильных групп ПАК от межфазного слоя к центру сферы ПТБА только в результате самой химической реакции — модель «химической эстафеты». Изменение профиля концентрации звеньев ТБА в ходе реакции для каждой из моделей приведено на рис. 3.

Рассмотрим модель «идеального обмена». Запишем кинетические уравнения типа Маккарри (аналогично тому, как это было сделано при описании деструкции чистого ПТБА [7]) для реакции в сфере, учитывая, что в пределах сферы мгновенная вероятность  $p(x)$  нахождения звена ТБА на расстоянии  $x$  от центра сферы постоянна, т. е. средняя скорость деструкции ПТБА в сфере равна скорости деструкции в любой точке сферы

$$\begin{aligned} \dot{\bar{P}}_s &= \bar{P}_s (-\alpha - 2\beta q_s - \gamma q_s^2 + 2\beta q_s e^{-\alpha t} Z_s) \\ \dot{Z}_s &= -Z_s \gamma q_s^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $q_s = 1 - p_s = 1 - \bar{p}_s$  — вероятность найти карбоксильное звено в сфере.

Для расчета же средней скорости реакции в межфазном слое необходимо учесть увеличение концентрации ускоряющих деструкцию ПТБА карбоксильных групп по мере удаления от границы сферы. Кинетические уравнения в этом случае имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{\bar{P}}_l &= \frac{1}{v_l} \int_{r_0}^{r_0+\lambda} \bar{P}_l \left(1 - \frac{x-r_0}{\lambda}\right) 4\pi x^2 [-\alpha - 2\beta q_l(x) - \gamma q_l^2(x) + 2\beta q_l(x) e^{-\alpha t} Z_l(x)] dx \\ \dot{Z}_l(x) &= -Z_l(x) \gamma q_l^2(x), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $q_l(x)$  — вероятность найти карбоксильное звено на расстоянии  $x$  от центра сферы. Она равна сумме вероятностей найти звено АК в цепи деструктирующего ПТБА и в цепи ПАК (с учетом того, что концентрация ПАК убывает во времени экспоненциально с константой  $k$  вследствие ангидризации, а ангидризацией образующихся карбоксильных групп в ПТБА можно пренебречь [2]). Значение  $k = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  для  $T = 453 \text{ К}$  рассчитано по данным работы [8]. Таким образом

$$q_l(x) = (1 - \bar{P}_l) \left(1 - \frac{x-r_0}{\lambda}\right) + e^{-kt} \left(\frac{x-r_0}{\lambda}\right)$$

Условие «идеальности» диффузионного обмена макромолекул разрушающего ПТБА между сферой и межфазным слоем выражается в предположении, что при расчете скоростей реакций средние по сфере и слою значения вероятности нахождения звена ТБА в макромолекуле ПТБА  $\bar{P}_s$  и  $\bar{P}_i$  в уравнениях (4) и (5) заменяются на среднее по всей частице значение  $\bar{P}$ . Кинетические уравнения (4) и (5) при этом решаются одновременно с уравнением (3).

Начальные условия для решения системы уравнений (3)–(5) записываются в виде

$$t = (0), \bar{P}_s^0 = \bar{P}_i^0 = Z_s^0 = Z_i^0(x) = 1$$

Ход решения следующий: для момента времени  $t$  по формуле (3) рассчитывается  $\bar{P}$ , подставляется в уравнения (4) и (5) вместо  $\bar{P}_s$  и  $\bar{P}_i$ , интегрированием кинетических уравнений вычисляются  $\bar{P}_s$  и  $\bar{P}_i$  для момента времени  $t+dt$ , подставляются в выражение (3) и т. д.

Таким образом, на каждом шаге интегрирования по времени происходит как бы мгновенное усреднение по составу макромолекул разрушающего ПТБА (композиционная неоднородность продукта разрушения, естественно возникающая при таком «смешении», для простоты описания не учитывается).

В модели «химической эстафеты» сфера и межфазный слой разбиваются на  $n$  микрослоев толщиной  $\rho$  ( $\rho$  – шаг интегрирования по  $x$ ) и для каждого микрослоя решаются кинетические уравнения. Так как в общем случае вероятности найти карбоксильное звено на расстояниях  $(x+\rho)$  и  $(x-\rho)$  от центра сферы не равны между собой, а именно  $q(x-\rho) \leq q(x+\rho)$ , скорость разрушения трет-бутилкарбоксилатных групп в микрослое на расстоянии  $x$  от центра сферы аддитивно складывается из членов, включающих  $q(x+\rho)$  и  $q(x-\rho)$  со статическими весами, соответствующими объемам наружного и внутреннего слоев толщиной  $\rho$ , прилегающих к сфере радиуса  $x$ , т. е.

$$g(x+\rho) = \frac{V(x+\rho)}{V(x+\rho) + V(x-\rho)} \quad \text{и} \quad g(x-\rho) = \frac{V(x-\rho)}{V(x+\rho) + V(x-\rho)}$$

Система уравнений типа Маккарри для данной модели запишется следующим образом. Для микрослоя, расположенного в сфере ( $0 \leq x \leq r_0$ )

$$\begin{aligned} \dot{P}_s(x) &= P_s(x) \{ g(x+\rho) [-\alpha - 2\beta q_s(x+\rho) - \gamma q_s^2(x+\rho) + \\ &+ 2\beta q_s(x+\rho) e^{-\alpha t} Z_s(x+\rho)] + g(x-\rho) [-\alpha - 2\beta q_s(x-\rho) - \gamma q_s^2(x-\rho) + \\ &+ 2\beta q_s(x-\rho) e^{-\alpha t} Z_s(x-\rho)] \} \\ \dot{Z}_s(x+\rho) &= -Z_s(x+\rho) \gamma q_s^2(x+\rho) \\ \dot{Z}_s(x-\rho) &= -Z_s(x-\rho) \gamma q_s^2(x-\rho) \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $q_s(x+\rho)$  и  $q_s(x-\rho)$  обозначают вероятность найти звено АК в сфере на расстояниях  $x+\rho$  и  $x-\rho$  от ее центра.

Для микрослоя, расположенного в межфазном слое ( $r_0 < x \leq r_0 + \lambda$ )

$$\begin{aligned} \dot{P}_i(x) &= P_i(x) \{ g(x+\rho) [-\alpha - 2\beta q_i(x+\rho) - \gamma q_i^2(x+\rho) + \\ &+ 2\beta q_i(x+\rho) e^{-\alpha t} Z_i(x+\rho)] + g(x-\rho) [-\alpha - 2\beta q_i(x-\rho) - \\ &- \gamma q_i^2(x-\rho) + 2\beta q_i(x-\rho) e^{-\alpha t} Z_i(x-\rho)] \} \\ \dot{Z}_i(x+\rho) &= -Z_i(x+\rho) \gamma q_i^2(x+\rho) \\ \dot{Z}_i(x-\rho) &= -Z_i(x-\rho) \gamma q_i^2(x-\rho), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $q_i(x+\rho)$  и  $q_i(x-\rho)$  – вероятности найти карбоксильное звено на расстояниях  $x+\rho$  и  $x-\rho$  от центра сферы

$$q_i(x+\rho) = [1 - P_i(x+\rho)] \left( 1 - \frac{x+\rho-r_0}{\lambda} \right) + e^{-kt} \left( \frac{x+\rho-r_0}{\lambda} \right)$$

и

$$q_i(x-\rho) = [1 - P_i(x-\rho)] \left( 1 - \frac{x-\rho-r_0}{\lambda} \right) + e^{-kt} \left( \frac{x-\rho-r_0}{\lambda} \right)$$

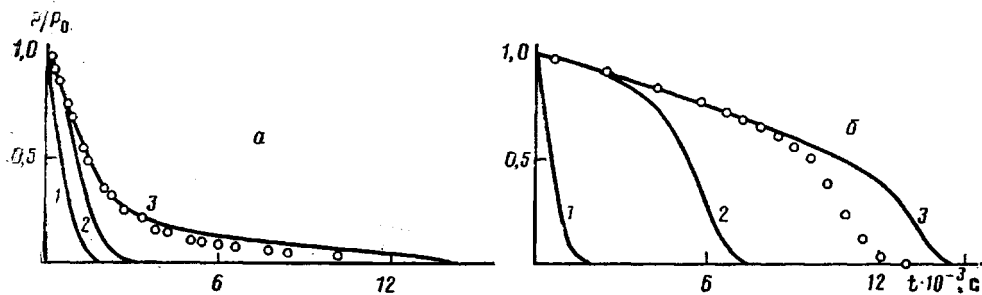


Рис. 4. Деструкция смеси ПТБА – ПАК, полученной из системы *трет*-бутанол – вода (а) и диоксан – вода (б); точки – эксперимент, кривые – расчет по моделям гомогенного смешения (1), «идеального обмена» (2) и «химической эстафеты» (3)

Начальные условия для микрослоя на расстоянии  $x$  от центра сферы

$$t = (0), \quad P_s^0(x) = P_l^0(x) = Z_s^0(x) = Z_l^0(x) = 1$$

Решением для каждого микрослоя системы уравнений (6) или (7) (в зависимости от того, находится ли он в сфере или в слое соответственно) вычисляются для любого момента времени  $P_s(x)$  и  $P_l(x)$ , имеющие смысл состава деструктирующего ПТБА в микрослое на расстоянии  $x$  от центра сферы. Интегрированием  $P_s(x)$  и  $P_l(x)$  по  $x$  для сферы и межфазного слоя по уравнениям (1) и (2) соответственно рассчитываются  $\bar{P}_s$  и  $\bar{P}_l$  и затем по формуле (3) находится средний состав деструктирующего ПТБА во всей частице.

Далее, используя найденные для деструкции ПТБА при 453 К константы скорости  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  [2], рассчитывали кинетические кривые деструкции ПТБА в смеси с большим избытком ПАК. Расчеты проводили для обеих моделей, варьируя значения радиуса сферы ПТБА  $r_0$  и толщины межфазного слоя  $\lambda$  с целью оценить влияние межмолекулярных взаимодействий в слое и роль обмена макромолекул ПТБА между сферой и слоем на кинетику реакции.

Сопоставление расчетов с экспериментальными данными приведено на рис. 4. Кривые 1 на рисунке – расчет, сделанный в предположении гомогенного смешения звеньев ТБА и АК в композиции, явно не соответствующий опыту, что говорит о гетерофазности системы. Для смеси ПТБА:ПАК (1:10), приготовленной из раствора в системе *трет*-бутанол:вода (7:1), начальная скорость реакции описывается обеими моделями при низком значении  $g_s = 0,1$ , в то время как для описания начальной скорости деструкции ПТБА в смеси с ПАК того же состава, но полученной из раствора в системе диоксан:вода (50:1), приходится использовать высокое значение  $g_s = 0,93$ . В обоих случаях модель «химической эстафеты» лучше описывает кинетические данные, но при глубоких конверсиях рассчитанная кривая отстает от эксперимента. Наблюдаемые расхождения расчетов с опытными данными естественно объяснить как наличием протекающего с конечной скоростью обмена макромолекул ПТБА между сферой и межфазным слоем, так и возможным расширением слоя вследствие улучшения совместности полимеров в ходе реакции.

Однако, хотя ни модель «идеального обмена», ни модель «химической эстафеты» не описывают полностью эксперимент, их анализ и сопоставление с кинетическими данными позволяют сделать некоторые выводы о структуре полимерной смеси.

Во первых, по начальной скорости можно оценить долю ПТБА, содержащегося в сфере и в межфазном слое и, следовательно, рассчитать отношение  $\lambda/r_0$ . Так, для смеси, полученной из системы *трет*-бутанол – вода,  $g_s = 0,1$ , что соответствует  $\lambda/r_0 = 2$ , т. е. здесь мы имеем сильно выраженное сегментальное смешение компонентов при относительно малых размерах сфер ПТБА. Для смеси, приготовленной из системы диоксан – вода,  $g_s = 0,93$ ,  $\lambda/r_0 = 1/20$ , что соответствует, по-видимому, плотной частице ПТБА с относительно малым межфазным слоем.

Во-вторых, хотя формально модель «химической эстафеты» описывает кинетику до весьма глубоких конверсий, ясно, что необходимо учитывать диффузионные факторы, особенно для структур, отвечающих компактным частицам ПТБА и малой толщине слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Schaeffgen J., Sarasohn I.* // J. Polymer Sci. B. 1962. V. 58. № 166. P. 1049.
2. *Litmanovich A. D., Cherkezyan V. O.* // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 11. P. 104f.
3. *Cherkezyan V. O., Litmanovich A. D.* // Europ. Polymer. J. 1985. V. 21. № 7. P. 623.
4. *Литманович А. Д., Черкезян В. О., Хромова Т. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 645.
5. *Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К., Литманович А. А., Хромова Т. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 112.
6. *Черкезян В. О., Артамонова С. Д., Хромова Т. Н., Литвинов И. А., Литманович А. Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 225.
7. *Черкезян В. О., Литманович А. Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 820.
8. *Eisenberg A., Yokoyama T., Sambalido E.* // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 7. P. 1717.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VII.1987

#### MATHEMATICAL MODELS OF DEGRADATION OF POLY-*tert*-BUTYL ACRYLATE IN BLENDS WITH POLYACRYLIC ACID

Yermakov I. V., Litmanovich A. D.

#### Summary

Degradation of poly-*tert*-butyl acrylate in blends with polyacrylic acid of the 1:10 composition prepared by liophilic drying method has been studied. The nature of the solvent used for the mixture preparation affects essentially the shape of the degradation kinetic curve. The mathematical models relating the blend structure and the intensity of exchange of reacting polymer macromolecules between a particle and interphase with kinetics of the reaction are proposed. It has been shown from the comparison with experimental data that the kinetics can give the information about the structure of the initial mixture and that for the adequate description of kinetics the diffusional factors should be taken into account.