

© 1989 Д. Н. Емельянов, В. И. Иржак, М. Л. Тай

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ РАДИКАЛЬНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Проанализирована кинетика радикальной прививочной полимеризации при наличии полимеризационного процесса в объеме. Найдены условия применимости стационарного приближения. Получены выражения для мгновенных значений средних степеней полимеризации и относительной доли привитого полимера.

Одним из вариантов получения наполненных композиций является синтез полимера непосредственно на поверхности наполнителя [1–4]. В этом случае активными центрами могут быть радикалы, возникающие при распаде хемосорбированных на межфазной границе инициаторов. Цель настоящей работы состоит в построении простейшей модели процесса радикальной полимеризации на поверхности наполнителя с учетом полимеризации в реакционном объеме.

Отсутствие подвижности хемосорбированного конца макрорадикала означает невозможность взаимодействия между цепями, привитыми к различным частицам наполнителя. До тех пор, пока число макрорадикалов, привитых к одной и той же частице, невелико, можно пренебречь реакциями между ними. Такие макрорадикалы могут реагировать только с молекулами мономера, другими реагентами и макрорадикалами, находящимися в объеме и не связанными с наполнителем. При этом передача цепи через мономер или иной реагент ведет к переносу активного центра с поверхности в реакционный объем.

Поверхностные концентрации и константы скоростей протекающих на поверхности реакций легко пересчитываются на объемные, в связи с чем рассмотрение кинетики процесса можно вести в терминах объемных концентраций и скорости реакций. Однако при этом эффективные константы скоростей реакций, протекающих на поверхности, будут зависеть от величины удельной поверхности наполнителя; в то же время удельная поверхность наполнителя не влияет на константы скоростей реакций, протекающих в объеме, и концентрации реагентов, находящихся в объеме. Следовательно, величина удельной поверхности (на единицу реакционного объема) наполнителя является фактором, позволяющим широко варьировать соотношение концентраций реагентов и констант скоростей реакций, протекающих в объеме и на поверхности наполнителя.

С учетом сказанного выше кинетические уравнения для макрорадикалов имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dr_s}{dt} &= w_s - v_{ns}r_s - k_{os}r_s r_v \\ \frac{dr_v}{dt} &= w_v + v_{ns}r_s - r_v (k_{os}r_s + k_{ov}r_v) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь индексы *S* и *V* относятся к реакциям и реагентам поверхностным и объемным соответственно, *r* — концентрация радикалов, *w* — скорость инициирования, *v_n* — удельная скорость передачи цепи, *k_o* = *k_d* + *k_{rek}* — константа обрыва цепи путем диспропорционирования и рекомбинации.

Системы дифференциальных уравнений, описывающих радикальные реакции, обычно решают с применением принципа стационарности [5, 6].

Для радикалов в объеме нет причин отказываться от использования стационарного приближения. Получаемое стационарное значение концентрации радикалов и время достижения стационарного состояния не больше, чем в обычном случае гомогенной радикальной полимеризации. В то же время из уравнений (1) следует, что

$$\frac{d}{dt}(r_s - r_v) = w_s - w_v - 2v_{ns}r_s + k_{ov}r_v^2$$

и если $w_s > w_v + 2v_{ns}r_s$, то стационарность по $r_s - r_v$ в принципе невозможна и r_s возрастает во времени при стационарном значении r_v . Стационарное состояние существует, когда

$$w_s < w_v + 2v_{ns}r_s, \quad (2)$$

а в отсутствие передачи цепи только при $w_s < w_v$. Это не слишком интересный случай для прививочной полимеризации, так как значительная доля полимера будет образовываться в объеме. Если $v_{ns} \neq 0$, то условие (2) выполняется при достаточно большом r_s . Однако время достижения τ этого условия при малой v_{ns} (в противном случае длина полимерной цепи мала) оказывается столь большим, что вопрос о стационарности теряет актуальность; процесс полимеризации может завершиться за время $t < \tau$.

В стационарном приближении для мгновенных значений средних ММ полимера на поверхности наполнителя и Δ – относительной доли полимера, образующегося на поверхности, получаем

$$\begin{aligned} \bar{P}_N &= \frac{d \sum i p_{is}}{d \sum p_{is}} = L_s(1 + \mu q) \\ \bar{P}_W &= \frac{d \sum i^2 p_{is}}{d \sum i p_{is}} = 2L_s \left(1 + \frac{q\mu^2}{1+q\mu} \right) \\ \gamma &= \frac{\bar{P}_W}{\bar{P}_N} = \frac{2(1+q\mu+q\mu^2)}{(1+q\mu)^2} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\Delta = \frac{d \sum i p_{is}}{d \sum i(p_{is} + p_{iv})} = \frac{1+q\mu}{1 + \frac{z_v}{w_s} \mu},$$

где p_i – концентрация макромолекул, содержащих i звеньев; $q = \frac{k_{rek,s}r_v r_s}{w_s}$ – доля рекомбинационного пути в общей сумме реак-

ций обрыва привитых к поверхности радикалов; $\mu = \frac{L_v}{L_s}$ – отношение

длин макрорадикалов; $L_v = 1 + \frac{k_{pv}r_v m}{z_v} \approx \frac{k_{pv}r_v m}{z_v}$; $L_s = 1 + \frac{k_{ps}r_s m}{w_s} \approx$

$\approx \frac{k_{ps}r_s m}{w_s}$; $z_v = w_v + v_{nv}r_v + v_{ns}r_s$; k_p – константа роста цепи, m – кон-

центрация мономеров.

Зависимость характеристик полимеризационного процесса \bar{P}_N , \bar{P}_W , γ и Δ от кинетических параметров имеет очевидный смысл: в отсутствие рекомбинации ($q=0$) величины \bar{P}_N и \bar{P}_W определяются средней длиной поверхностного макрорадикала L_s ; рекомбинация увеличивает длину цепей и выход полимера, привитого к поверхности наполнителя. Ширина ММР γ зависит только от параметров q и μ довольно сложным образом. Если $q=0$, то, как обычно, $\gamma=2$, а при $q=1$

$$\gamma = 2 - \frac{2\mu}{(1+\mu)^2} < 2$$

При всех $0 < q < 1$ значение γ не превышает двух, когда $\mu < \frac{1}{1-q}$ и γ принимает минимальное значение, равное $2 - \frac{q}{2} > \frac{3}{2}$ при $\mu = \frac{1}{2-q}$. Если $\mu > \frac{1}{1-q}$, то γ монотонно возрастает с увеличением μ , стремясь к значению $2/q$.

В то же время при любом $\mu < 1$, когда средняя длина макрорадикалов в объеме меньше, чем на поверхности, увеличение доли рекомбинации q приводит к незначительному уменьшению γ . Если $\mu > 1$, то γ немонотонно зависит от q и достигает максимального значения $\gamma = 2 + \frac{(1-\mu)^2}{2\mu}$ при $q = \frac{\mu-1}{\mu(\mu+1)}$. Это означает, что при соответствующих условиях ширина ММР может быть сколь угодно большой. Дело в том, что рекомбинация при наличии достаточно больших объемных макрорадикалов приводит к образованию высокомолекулярной фракции, тогда как нерекомбинационный обрыв генерирует низкомолекулярную фракцию из-за малой длины L_s . Поэтому при соответствующей доле рекомбинационного обрыва возможно значительное увеличение ширины ММР.

Проведенный анализ показывает, что кинетические параметры полимеризации могут менять ширину ММР в больших пределах, и это отличает рассматриваемый случай от обычных гомогенных схем радикальной полимеризации.

Другая характерная особенность обусловлена тем, что кинетические параметры процесса полимеризации на поверхности зависят от ее удельной величины $S_{уд}$. Это означает, что процессом можно управлять, меняя не только температуру, что тривиально, но и $S_{уд}$.

Легко показать, что w_s пропорциональна $S_{уд}$, а $k_{рек,s}$, k_{os} , k_{ps} , v_{ns} обратно пропорциональны $S_{уд}$. Поскольку

$$q = \frac{k_{рек,s} r_v r_s}{w_s},$$

$$\mu = \frac{k_p v}{k_{ps}} \frac{k_{os}}{k_{ov}} \frac{1 + \frac{v_{ns}}{r_v k_{os}}}{1 + \frac{v_{nv}}{k_{ov} r_v} + \frac{k_{os} r_s}{k_{ov} r_v}}$$

достаточно сложно зависят от r_v и r_s , зависимости q и μ от $S_{уд}$ могут оказаться немонотонными.

Приведем два частных случая, показывающих характер зависимости r_v и r_s от $S_{уд}$.

Пусть $v_{ns}=0$. Тогда стационарное состояние возможно только при условии $w_v > w_s$, откуда

$$r_v = \left(\frac{w_v - w_s}{k_{ov}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad r_s = \frac{w_s}{k_{os} r_v}$$

$$r_v \approx (a - S_{yd})^{\frac{1}{2}}, \quad r_s \approx S_{yd}^2 (a - S_{yd})^{-\frac{1}{2}}$$

Пусть $v_{ns} \neq 0$, и на поверхности наполнителя скорость обрыва цепи за счет передачи существенно выше, чем скорость бимолекулярного обрыва, т. е. $v_{ns} \gg k_{os} r_v$. Тогда

$$r_v = \left(\frac{w_v + w_s}{k_{ov}} \right)^{\frac{1}{2}} \approx (a + S_{yd})^{\frac{1}{2}}, \quad r_s = \frac{w_s}{v_{ns}} \approx S_{yd}^2$$

Таким образом, в обоих частных случаях r_s увеличивается при росте S_{yd} , в то время как r_v убывает в первом случае и возрастает во втором. Очевидно, что это означает весьма сложный характер зависимости q и μ , а следовательно и характеристик полимеризационной системы, от величины S_{yd} , и вряд ли имеет смысл проводить анализ этой зависимости в общем виде. Факт тот, что даже в простейшем случае стационарного процесса радикальной полимеризации на поверхности наполнителя обнаруживается нетривиальное влияние кинетических параметров на качество образующегося привитого полимера, причем фактором, регулирующим процесс, является величина удельной поверхности наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.
2. Брык Т. М. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев., 1981. 288 с.
3. Иванычев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
4. Ениколов Н. С. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 3. С. 243.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Л. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. 414 с.
6. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколов Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1979. 319 с.

Научно-исследовательский институт
прикладной математики и кибернетики
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
11.02.89

Отделение Института химической
физики АН СССР

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского