

водили путем помещения предварительно высушенного нитрата в водные растворы азотной кислоты на определенное время. Промывку и стабилизацию продукта денитрования проводили так же, как и в первых двух способах. Исходные образцы НЦ получали газофазным нитрованием целлюлозы над растворами азотной кислоты с водой или азотным ангидридом. ТНЦ имел общую степень замещения 2,97, частично замещенный нитрат 1,41. Шифр образцов Д.

4. Газофазное нитрование целлюлозы в парах азотной кислоты – пример прямой медленной реакции с газофазным способом доставки нитрующего агента. Реакцию проводили в статических условиях, помещая высушенные образцы целлюлозы в один слой толщиной 0,2 мм над поверхностью растворов азотной кислоты на расстоянии 2–3 см. Реакция в этих условиях протекала мягко, без желатинизации волокна, что позволяло получить НЦ любой степени замещения. Шифр образцов Г.

5. Нитрование целлюлозы в серно-азотнокислотной смеси. Условия синтеза (исходя из хлопковой целлюлозы) и режим стабилизации продукта те же, что в монографии [6]. Режим нитрования соответствовал получению НЦ типа коллоксилина. Шифр образцов С.

Условия записи спектров ЯМР ^{13}C описаны в предыдущих сообщениях [4, 5]. Для записи спектров использовали приборы WH=90 и WM=250 фирмы «Брукер». Образцы НЦ готовили в виде прозрачного (20 вес. %) раствора в ДМСО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu T. K. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 74.
2. Clark D. T., Stephenson P. J., Heatley F. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1112.
3. Clark D. T., Stephenson P. J. // Polymer. 1982. V. 23. P. 1295.
4. Ключков В. В., Чичиров А. А., Чернов П. П., Аганов А. В., Каргин Ю. М., Ильинов А. В., Гарифзянов Г. Г., Марченко Г. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1163.
5. Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Сопин В. Ф., Коваленко В. И., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1001.
6. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
28.IV.1988

УДК 541(127+67):547.322

МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Каминский В. А., Каменников А. Ф., Шебырев В. В.,
Гуткович А. Д., Рыбкин Э. П.

Полимеризация винилхлорида (ВХ) в массе и каплях мономера (при суспензионном способе ее проведения) – гетерофазный процесс. Гетерофазный характер полимеризации ВХ обусловлен плохой растворимостью ПВХ в собственном мономере и выпадением его в виде отдельной фазы – полимерных частиц, коагуляция которых определяет формирование пористой структуры полимера [1].

Кинетической особенностью гетерофазной полимеризации ВХ является автоускорение с самого начала полимеризации и дополнительное увеличение скорости в области высоких конверсий, называемое гель-эффектом [2, 3]. Предложенные ранее кинетические модели объясняют начальное автоускорение и не описывают скорость полимеризации в области гель-эффекта.

Представления о кинетике гетерофазной полимеризации ВХ восходят к работам Бенгоу и Норриша [4, 5], показавшим, что выпадающий полимер ускоряет полимеризацию, и предположившим, что ускорение полимеризации обусловлено уменьшением константы скорости обрыва растущих цепей, адсорбировавшихся на поверхности выпавшего полимера. Затем было установлено, что модель Бенгоу и Норриша не описывает начальную стадию полимеризации ($p \leq 0,1$, p – степень конверсии мономера) [6], и была предложена модель, учитывающая проникновение радикалов в полимерную фазу на глубину δ , сравнимую с размером полимерных частиц на начальных конверсиях.

В последующих моделях [7–12] учитывали набухание полимера в мономере и рассматривали полимеризацию в мономерной и полимерной фазах, т. е. по существу

использовали макрокинетические модели. При этом распределение радикалов в каждой фазе принимали однородным. Справедливость такого предположения с учетом межфазного переноса радикалов для мономерной фазы определяется соотношением объемов реакционных фаз, а для полимерной – соотношением характерных значений времени диффузии в частицах полимерной фазы и времени обрыва цепи в этой фазе. Для мономерной фазы это предположение становится неоправданным при увеличении объемной доли полимерной фазы, однако при этом уменьшается вклад мономерной фазы в скорость полимеризации. Оценки времени диффузии макрорадикалов в полимерной фазе показывают, что распределение радикалов в этой фазе неоднородно практически с самого начала полимеризации ($\rho \geq 0,01$).

В настоящей работе рассмотрена макрокинетическая модель гетерофазной полимеризации ВХ, учитывающая неоднородное распределение радикалов в полимерной фазе. Распределение радикалов в полимерных частицах описывается диффузионным уравнением с учетом реакций инициирования, роста и обрыва цепи в полимерной фазе и межфазного потока радикалов, поступающих из мономерной фазы. Если характерное время жизни радикалов меньше времени диффузии на расстояния порядка размера полимерной частицы, распределение радикалов в полимерной фазе становится неоднородным. Уравнение, описывающее диффузию радикалов в полимерные глобулы, содержит коэффициент диффузии, зависящий от длины растущих радикалов. Как известно, ММР полимера, образующегося при полимеризации ВХ, определяется реакцией передачи цепи на мономер [1]. Поэтому и распределение радикалов по длинам не зависит от скорости обрыва цепи, что позволяет использовать далее один эффективный коэффициент диффузии.

Для оценки влияния характера распределения радикалов в полимерной фазе на кинетику полимеризации выделим в полимерной фазе две области, различающиеся по концентрации радикалов; принимаем, что это распределение однородно в каждой области, причем область, примыкающая к межфазной границе (δ -слой), имеет повышенную концентрацию радикалов за счет их поступления из мономерной фазы. Толщину этого слоя δ определим из условия равенства среднего времени диффузии в δ -слой τ_δ и среднего времени жизни радикалов, определяемого реакцией обрыва. При этом δ изменяется с конверсией и зависит от скорости инициирования в отличие от модели, рассмотренной в работе [6], в которой глубина проникновения радикалов в полимерной фазе определялась только от коэффициента диффузии. Среднее время диффузии τ_δ удобно находить из решения обратной задачи о диффузионном выходе радикалов из δ -слоя и определить как среднее время достижения поверхности полимерной глобулы. После усреднения по начальным положениям внутри сферического δ -слоя получаем

$$\tau_\delta = \frac{\delta^2}{3D_2} f(\delta/\rho) \quad (1)$$

$$f(x) = \frac{1 - 2x + \frac{7}{5}x^2 - \frac{1}{3}x^3}{1 - x + \frac{1}{3}x^2}, \quad (2)$$

где D_2 – эффективный коэффициент диффузии радикалов в полимере, ρ – радиус полимерной глобулы.

Для предельных случаев $\delta/\rho \ll 1$ и $\delta = \rho$ получаем соответственно среднее время диффузии в плоский слой $\tau_\delta = \delta^2/3D_2$ и сферическую глобулу $\tau_\delta = \rho^2/15D_2$.

Скорость полимеризации в единице объема полимеризата складывается из скоростей полимеризации в трех зонах: в мономере, δ -слое и ядре

полимерной фазы

$$\frac{dp}{dt} \equiv w = w_1 + w_{2\delta} + w_{2n}$$

$$w_1 = k_p M_1 R_1 \varphi_1 d^{-1}, \quad w_{2\delta} = k_p M_2 R_{2\delta} \varphi_{2\delta} d^{-1} \quad (3)$$

$$w_{2n} = k_p M_2 R_{2n} \varphi_{2n} d^{-1},$$

где k_p — константа скорости роста цепи; M_1 и M_2 — весовые концентрации мономера в мономерной и полимерной фазах; R_1 , $R_{2\delta}$ и R_{2n} — концентрации радикалов в мономере; δ -слой и ядре полимерной фазы; φ_1 , $\varphi_{2\delta}$ и φ_{2n} — объемные доли соответствующих реакционных зон; d — плотность полимеризата.

Выпишем в квазистационарном приближении уравнения, определяющие концентрации радикалов в реакционных зонах: в мономерной фазе R_1 , в δ -слое $R_{2\delta}$, в ядре полимерной фазы R_{2n}

$$\frac{dR_1}{dt} = v_u^{(1)} - k_{01} R_1^2 - j_{12} \varphi_1^{-1} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dR_{2\delta}}{dt} = v_u^{(2)} - k_{02} R_{2\delta}^2 + j_{12} \varphi_{2\delta}^{-1} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dR_{2n}}{dt} = v_u^{(2)} - k_{02} R_{2n}^2, \quad (6)$$

где $v_u^{(i)} = 2f_i k_d C_u^{(i)}$ — скорость инициирования в i -й фазе (k_d — константа скорости распада инициатора; f_i и $C_u^{(i)}$ — эффективность инициирования и концентрация инициатора в i -й фазе); k_{oi} — константа скорости реакции обрыва цепи в i -й фазе; j_{12} — межфазный поток радикалов в единичном объеме полимеризата, в случае сферических глобул равный $4\pi D_1 N(p) R_1$ ($N(p)$ — концентрация полимерных глобул, если принять, как и в работе [11], условие поглощения радикалов на межфазной границе). Для мономерной фазы использовано предположение об однородном распределении радикалов практически во всем объеме этой фазы, справедливое при $p \leq 0,1$; при $p \geq 0,2-0,3$, можно пренебречь реакцией обрыва в мономерной фазе [11].

Концентрации инициатора $C_u^{(i)}(t)$ определяются скоростью его распада и равновесным распределением между реакционными фазами

$$C_u^{(1)}(t) \varphi_1 + C_u^{(2)}(t) \varphi_{2m} = \frac{C_u^{(0)} d}{d_{Bx}} \exp(-k_d t) \quad (7)$$

$$C_u^{(2)} = \gamma C_u^{(1)},$$

где $C_u^{(0)}$ — начальная концентрация инициатора в мономере; φ_{2m} — объемная доля мономера в полимерной фазе; d_{Bx} — плотность ВХ.

В уравнении (5) объемная доля $\varphi_{2\delta}$ зависит от глубины проникновения радикалов в полимерную фазу за время жизни, определяемое реакцией обрыва

$$\frac{\delta^2}{3D_2} f(\delta/\rho) = (k_{02} R_{2\delta})^{-1} \quad (8)$$

Уравнения (4)–(8) позволяют найти концентрации радикалов в реакционных зонах и по уравнению (3) рассчитать общую скорость полимеризации.

В случае тонкого δ -слоя ($\delta/\rho \ll 1$), используя явное выражение для δ , вместо выражения (5) получаем

$$v_{\text{II}}^{(2)} - k_{02} R_{\text{2}\delta}^2 + v_{\text{II}}^{(1)} \frac{1 - p/\alpha}{ps(p) d_{\text{BX}}} \left(\frac{k_{02} R_{2\delta}}{3D_2} \right)^{1/2} = 0, \quad (9)$$

где $s(p)$ — удельная (отнесенная к массе сухого полимера) межфазная поверхность, α — весовая доля полимера в полимерной фазе.

Далее принимаем, что величина α , определяющая состав полимерной фазы, остается постоянной вплоть до исчерпания мономерной фазы.

Дополнительное упрощение уравнения (9) получаем при $\varphi_{2\delta}/\varphi_1 \ll 1$, когда можно пренебречь инициированием непосредственно в δ -слое по сравнению с межфазным потоком радикалов. В этом случае для $R_{2\delta}$ получаем

$$R_{2\delta} = \left[v_{\text{II}}^{(1)} \frac{1 - p/\alpha}{ps(p) d_{\text{BX}}} \right]^{2/3} (3D_2 k_{02})^{-1/3} \quad (10)$$

В этом приближении выражения для скорости полимеризации в реакционных зонах имеют вид

$$w_1 = \frac{k_p M_1 v_{\text{II}}^{(1)} (1 - p/\alpha)^2}{3D_1 d_{\text{BX}}^3 p^2 s^2(p)} \quad (11)$$

$$w_{2\delta} = Ak_p \left(\frac{s(p) d_{\text{BX}} p}{k_{02}} \right)^{2/3} (3D_2 v_{\text{II}}^{(1)})^{1/3} \quad (12)$$

$$w_{2n} = ABk_p p \left(\frac{v_{\text{II}}^{(2)}}{k_{02}} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \frac{(3D_2)^{1/2} [s(p) d_{\text{BX}}]^{5/3}}{Bk_{02}^{1/4} [v_{\text{II}}^{(1)} (1 - p/\alpha)]^{2/3}} \right\}, \quad (13)$$

где $A = (1-\alpha)/(1-\alpha+\alpha\nu) \approx 0,35$, ν — отношение объема мономерного звена в макромолекуле к объему молекулы мономера ($\nu=0,55$ [11]), $B = (1-\alpha+\alpha\nu)/\alpha \approx 0,85$.

В рассматриваемом подходе автоускорение полимеризации связано не только с накоплением полимерной фазы, но и с переходом по мере исчерпания мономерной фазы распределения радикалов в полимерной фазе от неоднородного к однородному. Очевидно, что при сохранении общей скорости инициирования полное количество радикалов и, следовательно, скорость полимеризации должны возрасти при переходе к однородному распределению. Приведет ли такое увеличение скорости полимеризации, связанное с перераспределением радикалов в полимерной фазе, к дополнительному автоускорению, заметному на кинетической кривой, зависит от распределения инициатора между фазами и характера изменения с конверсией межфазной поверхности $s(p)$, как это видно из уравнений (11)–(13). Приближения, сделанные при выводе этих выражений ($\delta/\rho \ll 1$, $\varphi_{2\delta}/\varphi_1 \ll 1$), оправданы в области конверсий в которой наблюдается гель-эффект.

Рассмотрим влияние различных факторов на вид кинетических кривых. Константу обрыва в полимерной фазе k_{02} определим по скорости полимеризации при условии, что полимеризация протекает лишь в полимерной фазе и распределение радикалов в ней однородно. Это соответствует моменту исчезновения мономерной фазы ($p \approx 0,75$ – $0,77$ при полимеризации в массе и $p \approx 0,70$ – $0,75$ при полимеризации в суспензии с учетом содержания BX в газовой и водной фазах). При дальнейшем увеличении конверсии уменьшается содержание мономера в полимерной фазе, что приведет к изменению кинетических констант и в первую очередь константы реакции обрыва k_{02} .

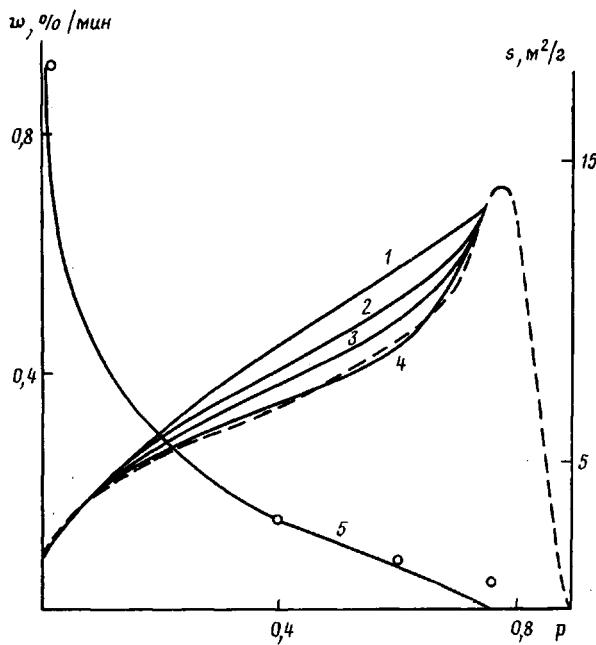


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от конверсии. Штриховой линией показана экспериментальная кривая, температура 50°, инициатор – ДАК, $C_{\text{и}}^{(0)} = 0,044$ моль/л [3]. Кривые 1–4 рассчитаны по уравнениям (1)–(6) при $\gamma = 2,0$ (1); 0,85 (2); 0,43 (3) и 0,28 (4); 5 – удельная межфазная поверхность, построенная по экспериментальной зависимости удельной поверхности полимера от конверсии (точки) [15], с учетом распределения пор по размерам [16] и частичного заполнения пор мономером при $p \geq 0,5$

При расчетах использовали следующие значения констант: (температура 50°); $k_d = 0,26 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ [13]; $f_1 = 0,82$; $f_2/f_1 = 0,9$ (инициатор – ДАК); $k_p = 1,71 \cdot 10^3$ л/моль·с; $k_{o1} = 1,87 \cdot 10^9$ л/моль·с [14]; $k_{o2} = 3,02 \cdot 10^6$ л/моль·с; $D_1 = 2,5 \cdot 10^{-11}$ м²/с; $D_2 = 5 \cdot 10^{-15}$ м²/с.

На рис. 1 приведены кинетические кривые, рассчитанные для разных значений коэффициента межфазного распределения инициатора, а также зависимость $s(p)$, использованная при расчете кинетических кривых. Зависимость $s(p)$ рассчитана по экспериментальной зависимости удельной поверхности от конверсии [15] с учетом распределения пор по размерам [16] и частичного заполнения пор мономером при $p \geq 0,5$.

На рис. 2 приведены кинетические кривые, рассчитанные для различных зависимостей $s(p)$. При этом кривая 1 для $s(p)$ соответствует поверхности изолированных полимерных частиц. Можно предположить, что этот случай реализуется в процессе микросусспензионной полимеризации, когда размер капель эмульсии составляет ~1 мкм. Кривая 2 типична для полимеризации в массе и соответствует зависимости $s(p)$, приведенной на рис. 1. Кривую 3 для $s(p)$ можно отнести к супензионной полимеризации, для которой удельная поверхность ПВХ, как правило, меньше, чем при полимеризации в массе. Как видно из рис. 1 и 2, степень дополнительного автоускорения зависит как от коэффициента γ , так и от характера изменения удельной поверхности с конверсией. Влиянием коэффициента распределения инициатора на вид кинетической кривой можно объяснить известную зависимость степени дополнительного автоускорения от типа инициатора [17, 18]. Чем более смешено распределение инициатора в сторону мономерной фазы и чем резче уменьшается межфазная поверхность с конверсией, тем дольше по конверсии сохраняется неоднородность в распределении радикалов и тем больше дополнительное ускорение.

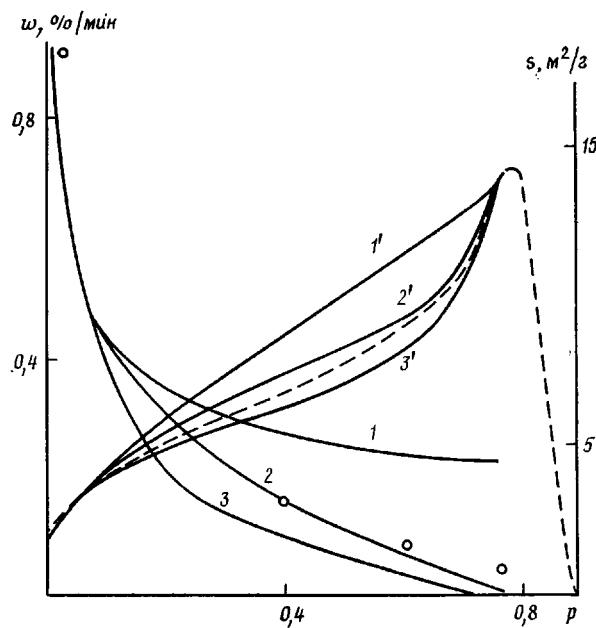


Рис. 2. Зависимости скорости полимеризации от конверсии ($1'-3'$), рассчитанные при различных зависимостях удельной межфазной поверхности от конверсии $s(p)$ для процессов микросусспензионной (1), блочной (2) и сусpenзионной полимеризации (3). Штриховая линия – экспериментальная зависимость $w(p)$

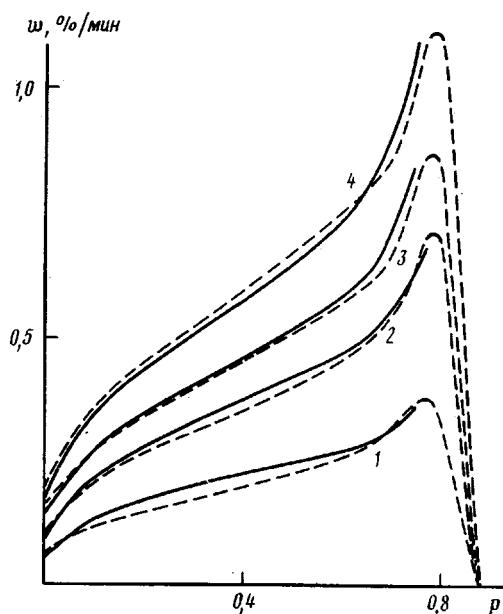


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от конверсии при различных концентрациях инициатора. Штриховые линии – экспериментальные зависимости при 50° , инициатор – ДАК, начальные концентрации $C_n^{(0)}$ 0,013 (1); 0,044 (2); 0,072 (3) и 0,123 моль/л (4) [3]. Сплошные линии – расчетные зависимости ($\gamma=0,43$, зависимость $s(p)$, использованная при расчетах, приведена на рис. 1)

нительное возрастание скорости полимеризации при переходе к однородному распределению радикалов после исчерпания мономерной фазы.

Рассмотрим теперь зависимость скорости полимеризации от скорости инициирования. Как видно из выражений (11)–(13), эта зависимость различна для слагаемых, соответствующих разным реакционным зонам. Ранее отмечали отклонение от зависимости $w \sim w_i^n$ в области начальных конверсий [19]. На рис. 3 для различных скоростей инициирования приведено сопоставление кинетических кривых, рассчитанных по уравнениям (3)–(8), с экспериментальными. Видно, что предложенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные кривые во всей области конверсий, соответствующей возрастанию скорости полимеризации.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что при описании полимеризации ВХ существенно учитывать не только гетерофазный характер полимеризации, но неоднородное распределение радикалов в полимерной фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борт Д. Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1976.
2. Meeks M. R. // Polymer Engng Sci. 1969. V. 9. № 2. P. 141.
3. Борт Д. Н., Кучанов С. И., Зегельман В. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 2742.
4. Bengough W. I., Norrish R. G. W. // Proc. Roy. Soc. A. 1950. V. 200. P. 301.
5. Bengough W. I., Norrish R. G. W. // Nature. 1949. V. 163. P. 325.
6. Mickley H. S., Michaels A. S., Moore A. L. // J. Polymer Sci. 1962. V. 60. P. 121.
7. Talamini G. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 3. P. 535.
8. Crosato-Arnaldi A., Gasparini P., Talamini G. // Makromolek. Chem. 1968. B. 117. S. 140.
9. Olaj O. F., Breitenbach I. W., Reif H., Parth K. // Angew. Chemie 1971. B. 83. S. 370.
10. Ugelstad J., Flostad H., Hertzberg T., Sund F. // Makromolek. Chem. 1973. B. 164. S. 171.
11. Кучанов С. И., Борт Д. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2393.
12. Suresh A. K., Chanda M. // Europ. Polymer Sci. 1982. V. 18. № 7. P. 607.
13. Olaj O. F., Breitenbach I. W., Path K. J., Philipovich N. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1977. V. 11. № 7. P. 1319.
14. Burnett G. M., Wright W. W. // Proc. Roy. Soc. 1954. V. 221. P. 41.
15. Маринин В. Г., Борт Д. Н., Завьялова В. С., Вольфкович Ю. М., Школьников Е. И., Рыбкин Э. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 22. № 8. С. 1736.
16. Allsopp M. W. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1977. V. 11. № 7. P. 1223.
17. Зверева Ю. А., Котляр И. Б., Ольнев Н. Н., Кириллов А. Н. // Пласт. массы. 1969. № 2. С. 5.
18. Титова В. А., Зегельман В. И., Пессина А. Я., Попов В. А., Борт Д. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1207.
19. Talamini G., Vidotto G. // Markomolek. Chem. 1962. B. 53. S. 21.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4.V.1988

УДК 541.64 : 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Нестеров А. Е., Горичко В. В., Мужев В. В., Липатов Ю. С.

Известно, что введение в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров третьего компонента, совместимого с каждым из смешиваемых полимеров, может привести к улучшению совместимости или полной взаиморастворимости последних. Типичными примерами являются смеси двух термодинамически несовместимых полимеров, в которые вводится общий