

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. С. А. Куликов, Н. В. Яблокова, В. Н. Кокорев,  
Л. В. Молькова, Ю. А. Александров

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Рассмотрена математическая модель растворной полимеризации акриловой кислоты, инициируемой системой  $H_2O_2 - Cu^{2+}$ , сопровождающей образованием низкомолекулярной полиакриловой кислоты. Установлено, что обрыв цепи полимеризации осуществляется в основном на ионах  $Cu^{2+}$ . Увеличение концентрации  $H_2O_2$  и  $Cu^{2+}$  способствует уменьшению ММ полиакриловой кислоты. Ионы  $Cu^{2+}$  являются и компонентом инициирующей системы и регулятором ММ полиакриловой кислоты. Рассмотренная математическая модель процесса позволяет подобрать нужные концентрации исходных реагентов и условия проведения эксперимента для получения полиакриловой кислоты заданной ММ.

Математическое моделирование реальных полимеризационных процессов представляет теоретический и прикладной интерес. Настоящая работа посвящена созданию модели растворной полимеризации, инициируемой окислительно-восстановительной системой  $H_2O_2 + Cu^{2+}$  на примере акриловой кислоты (АК).

Окислительно-восстановительные системы  $H_2O_2 - Mt^{n+}$  часто используют как источники свободных радикалов в растворной полимеризации в среде воды. Изучению разложения  $H_2O_2$  под влиянием солей железа посвящено большое количество работ; состояние этой проблемы подробно изложено в ряде обзоров и монографий [1-3]. Систему  $H_2O_2 - Cu^{2+}$ , особенно в условиях полимеризационного процесса, изучали значительно меньше. Закономерности, полученные для  $H_2O_2 - Fe^{3+}$ , по-видимому, в значительной мере можно распространить на инициирующую систему  $H_2O_2 - Cu^{2+}$ .

АК очищали многократной перекристаллизацией; содержание основного вещества не ниже 99,6% (метод ГЖХ: хроматограф «Цвет-104» с детектором по теплопроводности; колонка  $100 \times 0,4$  см, заполненная полисорбом-1;  $T_k = 150^\circ$ ; скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин).

Синтез ПАК проводили в стеклянном реакторе с мешалкой и обратным холодильником при 353 К в атмосфере аргона с одноразовой загрузкой компонентов. Контроль за убылью  $H_2O_2$  осуществляли с помощью иодометрического титрования [4]. Из результатов титрования постоянно вычитали глухой опыт, соответствующий объему раствора  $Na_2S_2O_3$ , пошедшему на титрование  $Cu^{2+}$ . Через 3 ч после начала синтеза реакционную смесь охлаждали, от нее под вакуумом отгоняли воду и остатки мономера. По вязкости 1%-ного водного раствора сухого остатка определяли среднюю молекулярную массу ПАК по калибровочному графику, построенному по результатам ГПХ.

Литературные данные по полимеризации акриловых мономеров на редокс-системах [2, 3], а также полученные экспериментальные данные позволили нам выбрать допустимо упрощенную схему процесса получения ПАК (табл. 1). В правой части табл. 1 приведены известные в литературе константы скорости элементарных реакций  $k_{лит}$  [2, 3, 5]. Среди представленных в табл. 1 элементарных реакций следует подробнее остановиться на реакции (13). Согласно данным Кочи [6, 7], высокая реакционная способность  $Cu^{2+}$  по отношению к алкильным радикалам R $\cdot$  связана с образованием промежуточного медьорганического соединения; ал-

## Реакции, протекающие при растворной полимеризации акриловой кислоты

Реакция *	$k_{\text{эксц}}$ , л/моль·с	$k_{\text{лит}}$ , л/моль·с
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ (1)	$5 \cdot 10^{-11}$ (с $^{-1}$ )	$4 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2)	$2 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^7$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3)	45	4
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (4)	$10^{10}$	$8 \cdot 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{O}_2 + \text{H}^+$ (5)	$4 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$ (6)	$2 \cdot 10^7$	$10^6$
$\text{Cu}^+ + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$ (7)	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$
$\text{Cu}^+ + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{HO}_2^-$ (8)	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$
$\text{OH}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{R}^\bullet$ (9)	$3 \cdot 10^9$	$\sim 10^9$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{R}^\bullet$ (10)	$2 \cdot 10^8$	$\sim 10^8$
$\text{R}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{R}^\bullet$ (11)	$10^5$	$\sim 10^5$
$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{полимер}$ (12)	$4 \cdot 10^7$	$\sim 10^7$
$\text{R}^\bullet + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{полимер}$ (13)	$2,5 \cdot 10^5$	$\sim 10^5$

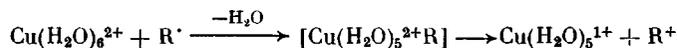
\*  $\text{R}^\bullet$  — обобщенный полимерный радикал,  $\text{M} = \text{АК}$ .

Таблица 2

Значения скоростей элементарных реакций при различных концентрациях АК  
( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33$  моль/л,  $T = 353$  К)

Реакция, №	Скорость $v$ , моль/л·с					
	$[\text{АК}]_0 = 0$ $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0$ $t = 60$ мин	$[\text{АК}]_0 = 0$ $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $t = 7$ с	$[\text{АК}]_0 = 0,5$ моль/л $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $t = 60$ мин	$[\text{АК}]_0 = 1,1$ моль/л $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л $t = 60$ мин	$[\text{АК}]_0 = 1,1$ моль/л $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л $t = 60$ мин	$[\text{АК}]_0 = 5,6$ моль/л $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $t = 60$ мин
1	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
2	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
3	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$	$8,2 \cdot 10^{-15}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
4	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$	$3,1 \cdot 10^{-21}$	$2,7 \cdot 10^{-20}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
5		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
6		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$
7		$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-19}$	$8,2 \cdot 10^{-21}$	$9,0 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-20}$
8		$3,6 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$	$4,4 \cdot 10^{-20}$	$3,1 \cdot 10^{-19}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
9			$3,3 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
10			$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
11			$4,6 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-16}$
12			$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
13			$3,3 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$

кильный радикал замещает воду в координационной сфере иона меди



В результате радикал  $\text{R}^\bullet$  окисляется в  $\text{R}^+$ , а  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливается в  $\text{Cu}^{1+}$  — активный катализатор распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  (реакция (13)). Таким образом, в схеме (1)–(13) детализируется двойная роль  $\text{Cu}^{2+}$ : с одной стороны — это компонент редокс-системы, с другой — регулятор ММ образующегося полимера.

Экспериментально установлено, что изменение начальной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  влияет на скорость полимеризации АК и ММ образующегося ПАК (рис. 1). С ростом концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  скорость полимеризации и ММ полимера падают (рис. 1, кривые 2, 4 и 5). Вероятно, с увеличением концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  скорость обрыва цепи на ионах меди растет в большей степени, чем скорость иницирования полимеризации (табл. 2). С повышением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  скорость полимеризации возрастает, а ММ падает (растет количество активных центров полимеризации) (рис. 1, кривые 1–3).

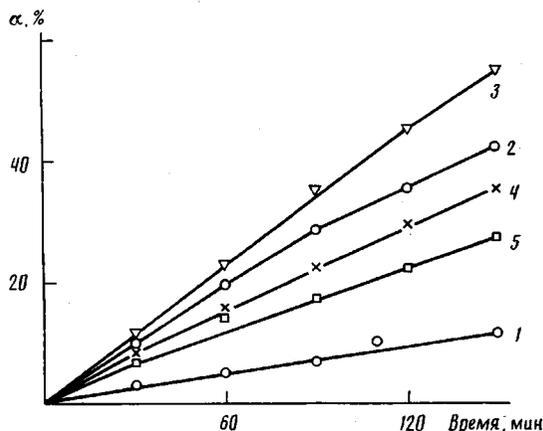


Рис. 1. Изменение конверсии  $\alpha$  при полимеризации АК (1 моль/л).  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , моль/л: 1 - 0,08; 2, 4, 5 - 0,17; 3 - 0,33;  $[\text{Cu}^{2+}]$ , моль/л: 1-3 - 0,003; 4 - 0,01; 5 - 0,03;  $M_{\text{ПАК}}=10\ 500$  (1), 9000 (2), 5100 (3), 6000 (4) и 3400 (5),  $T=353\ \text{K}$

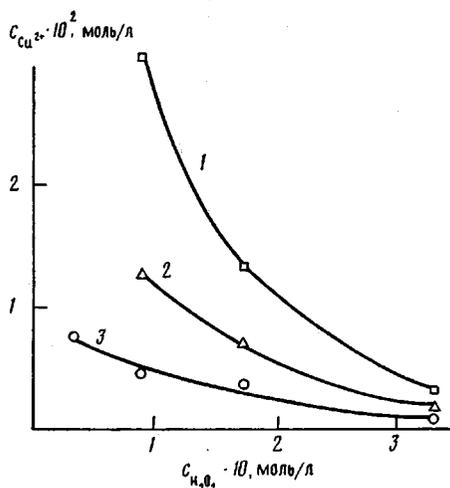


Рис. 2. Влияние соотношения концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  на молекулярную массу ПАК.  $M_{\text{ПАК}}=3000$  (1), 5000 (2) и 10 000 (3).  $[\text{AK}]=1$  моль/л,  $T=343\ \text{K}$

На рис. 2 показано как соотношение компонентов инициирующей системы влияет на ММ образующегося полимера при постоянной концентрации АК. График демонстрирует как при различных вариантах соотношения компонентов редокс-системы можно получить ПАК заданной ММ.

Приведенные выше экспериментальные данные послужили основой для математического анализа, уточнения и окончательного подтверждения схемы (1)–(13) получения ПАК. Обобщенная схема (1)–(13) включает в себя реакции (1)–(4) спонтанного и индуцированного распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде, реакции (5)–(8) – каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  на ионах меди и реакции (9)–(13) – радикально-цепной полимеризации АК. Для большинства элементарных реакций (2)–(8) величины  $k$  известны. Они определены различными методами, как правило, при комнатной температуре [5]. Для реакций (9)–(13) точное значение  $k$  неизвестно, но известен порядок этих величин [2, 3].

Интегрирование системы дифференциальных уравнений (1)–(13) было выполнено методом Гира с использованием модифицированного и функционально расширенного программного комплекса К81 [8], реализованного на ПЭВМ «Amstrad». Действуя поэтапно, мы оценили  $k$  для реакций, где эти величины отсутствовали, а также нашли оптимальные значения  $k_{\text{опт}}$ , которые обеспечили наилучшее согласие экспериментально измерен-

Экспериментальные и расчетные параметры растворной полимеризации АК при 353 К

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot 10$	$[\text{Cu}^{2+}]_0 \cdot 10^2$	$[\text{АК}]_0$	$[\text{Cu}^{1+}]_{\text{расч}} \cdot 10^{19}$	$M_{\text{ПАК}}^{\text{эксп}}$	$M_{\text{ПАК}}^{\text{расчет}}$
моль/л		моль/л			
3	0	0	0	—	—
3	0,3	0	$1,2 \cdot 10^3$	—	—
3	1,0	0	$1,6 \cdot 10^3$	—	—
3	0	1,1	—	$> 10^6$	$8 \cdot 10^7$
3,3	1,1	1,1	5,6	1800	1900
3,3	0,3	1,1	1,6	5100	5200
1,7	1,1	1,1	7,7	2600	2060
1,7	0,3	1,1	2,1	9000	10 000
3,3	1,1	0,5	5,6	850	900
3,3	1,1	5,6	5,5	9600	10 000

ных кинетических величин и известных литературных значений  $k$  для реакций (1)–(13).

Варьируя начальные концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , измеряя их в каждый момент времени, а также используя значения  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$ , сначала уточнили методом подбора величины  $k_2-k_4$  и определили  $k_1$ . Затем аналогичным образом были уточнены величины  $k_5-k_8$  для каталитического распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и, наконец, варьируя концентрацию АК,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , сделали оценку  $k_{\text{обр}}$  для реакций (9)–(13) (табл. 1). Значения  $k_{\text{обр}}$  наилучшим образом в рамках предложенной схемы (1)–(13) воспроизводят эксперимент, представленный на рис. 1, 2 и в табл. 3.

Решение прямой кинетической задачи [8] с использованием  $k_{\text{обр}}$  позволило дать временные зависимости концентраций всех компонентов системы в интервале 0–180 мин (табл. 2 и 3). В табл. 3 приведены данные, позволяющие в разных условиях проведения эксперимента оценить «стационарную» концентрацию активной каталитической частицы  $\text{Cu}^{1+}$ , а также сопоставить рассчитанную из схемы (1)–(13) молекулярную массу ПАК с экспериментально определенной. Удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных величин молекулярной массы ПАК позволяет на основании табл. 3 подобрать нужные концентрации исходных реагентов, чтобы получать ПАК заданной ММ.

Математический анализ дает возможность из суммарной схемы (1)–(13) выбрать минимальное количество реакций, адекватно описывающих кинетику получения низкомолекулярной ПАК. В табл. 2 приведено сравнение скоростей  $v$  реакций (1)–(13) для  $t=60$  мин и различных концентраций АК и  $\text{Cu}^{2+}$ , а также скоростей реакций (1)–(8) распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  для  $t=7$  с в отсутствие АК. Из нее следует, что вклад реакций (3), (4), (7) и (8) в суммарный процесс пренебрежимо мал и их можно опустить при расчетах. При  $[\text{АК}] \geq 0,5$  моль/л концентрация АК не влияет на скорость расходования  $\text{H}_2\text{O}_2$  по реакциям (2) и (6). Скорость реакции (13) в  $10^4$ – $10^5$  раз выше скорости реакции (12), поэтому при данном соотношении концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Cu}^{2+}$  обрыв цепи полимеризации осуществляется не по реакции (12), а по реакции (13) на ионах  $\text{Cu}^{2+}$ . Учитывая отмеченное выше, молекулярную массу ПАК рассчитывали по формуле  $M_{\text{ПАК}} = M_{\text{АК}} v_{11} / v_{13}$ , где  $v_{11}$  и  $v_{13}$  соответственно скорости роста и обрыва цепи.

Рассмотренная схема процесса (реакции (1), (2), (5), (6), (9)–(13)) является схемой механизма, адекватно отражающего совокупность и стадийную последовательность реакций реального процесса получения низкомолекулярной ПАК.

Следует отметить, что приведенные в табл. 1 константы элементарных реакций соответствуют температуре, при которой проводили эксперимент (353 К). Для более широкого использования схемы для расчета ММ полимера необходимо знание энергетических параметров реакций (1)–(13).

Схема описывает процесс синтеза полимера в инертной атмосфере. На практике часто синтез проводят на воздухе. В присутствии  $\text{O}_2$  скорость по-

лимеризации падает за счет реакции



Это приводит к уменьшению ММ полимера.

На воздухе уменьшается также скорость убыли пероксидного кислорода в смеси, что связано с накоплением новых пероксидных производных



а также с уменьшением концентрации  $Cu^{+}$  при уменьшении концентрации радикалов  $R^{\cdot}$  (реакция (13)). Чтобы учесть все эти факторы при проведении процесса в присутствии кислорода, необходимо ввести в схему реакции (14), (15).

Приведенная схема (1)–(13) может быть использована для приближенного расчета ММ других полимеров, получаемых при полимеризации водорастворимых мономеров (АН, МАК, МА и т. д.). Для этого необходимо уточнить на основании эксперимента константы реакций (9)–(13).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катализ. Исследование гомогенных процессов/Под ред. Баладина Н. М. 1957. С. 96.
2. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., 1972. С. 240.
3. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. С. 252.
4. Бабко А. К., Пятницкий Н. В. Количественный анализ. М., 1962. С. 401.
5. Денисов К. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 711.
6. Kochi J. K. // Account. Chem. Res. 1974. V. 7. P. 351.
7. Худяков И. В., Кузьмин В. А. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 39.
8. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической технике. М., 1984. С. 280.

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

Поступила в редакцию  
16.10.89

S. A. Kulikov, N. V. Yablokova, V. N. Kokorev, L. V. Mol'kova,  
Yu. A. Aleksandrov

#### SIMULATION OF THE PROCESS OF SYNTHESIS OF LOW-MOLECULAR POLYACRYLIC ACID

#### Summary

The mathematical model of solution polymerization of acrylic acid initiated with the  $H_2O_2-Cu^{2+}$  system resulting in formation of low-molecular PAA is discussed. The chain termination proceeds presumably on  $Cu^{2+}$  ions. An increase of the concentration of  $H_2O_2$  and  $Cu^{2+}$  results in decrease of MM of PAA.  $Cu^{2+}$  ions act both as a component of the initiating system and a MM regulator. The proposed mathematical model of the process permits to choose the best concentrations of initial reactants and conditions to obtain PAA of given MM.