

УДК 541(127+64):542.952

© 1991 г. С. С. Минько, Р. В. Кучер, Б. Р. Смирнов,
И. А. Лузинов

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ИНГИБИТОРА

Рассмотрен случай радикальной полимеризации дисперсно-наполненного жидкого мономера с обрывом цепи на поверхности наполнителя. Калориметрическим методом изучена кинетика радикальной полимеризации стирола, наполненного оксидами цинка, титана и их смесями. Установлено, что оксид цинка является сильным ингибитором. Разработана кинетическая модель полимеризации в присутствии твердофазного ингибитора, описывающая предельно наполненный полимеризат как совокупность микрореакторов. Определены параметры, характеризующие свойства твердофазного ингибитора: поверхностная плотность активных центров, вероятность обрыва цепи и площадь сечения захвата радикала.

Радикальная полимеризация в присутствии дисперсных наполнителей, как правило, осложняется неэквивалентностью процессов на межфазной границе и в объеме. Такие различия вызваны в основном тремя причинами: диффузионными ограничениями, накладываемыми на одну из элементарных стадий процесса [1, 2], изменением реакционной способности ингредиентов, находящихся в поверхностном слое [3], участием реакционных центров на поверхности наполнителя в полимеризационном процессе [4, 5].

В настоящей работе проведен анализ влияния реакции обрыва цепи на поверхности дисперсного наполнителя на кинетику радикальной полимеризации в отсутствие конвективного массопереноса.

Кинетику полимеризации изучали на дифференциальном автоматическом калориметре модели ДАК-1-1А. Реакционная ячейка представляет собой запаянную ампулу с предварительно очищенным по традиционной методике наполненным мономером. Количество наполнителя подбирали таким образом, чтобы степень наполнения была близка к предельной, т. е. слой раствора над осадком наполнителя составлял менее 2–3%. Для диспергирования наполнителя ампулу интенсивно встряхивали и помешали на 5 мин в ультразвуковой диспергатор УЗДН-1. В качестве мономера использовали стирол, а растворителя – толуол. Наполнители – пигментный диоксид титана Р02 $d_{cp}=0,3$ мкм и оксид цинка $d_{cp}=0,7$ мкм (ГОСТ 202-84) – предварительно промывали изопропанолом и сушили при 120°. Полимеризацию стирола проводили в отсутствие инициатора за счет термоинициирования.

На рис. 1 сопоставлены зависимости приведенной скорости полимеризации раствора стирола в толуоле в присутствии наполнителей, результаты контрольных опытов без наполнителя. Сравнение кривых 1 и 5 на этом рисунке показывает, что TiO_2 после небольшого индукционного периода слабо замедляет полимеризацию. Обработка этого наполнителя радикалами, образующимися при распаде пероксида дикумила в толуоле при 100° в течение 2 ч, уменьшает ингибирующую способность TiO_2 (кривые 1 и 4). Еще более существенное понижение ингибирующих свойств достигается при обработке поверхности TiO_2 стиромалем (сополимер стирола и малеинового ангидрида), как это видно из сравнения кривых 1 и 3. Видимо, при адсорбции стиромала активные центры на поверхности наполнителя блокируются. Таким образом, по отношению к полимеризации стирола диоксид титана, в особенности обработанный одним из указанных выше способов, можно рассматривать как инертный наполнитель.

В противоположность TiO_2 в присутствии оксида цинка полимериза-

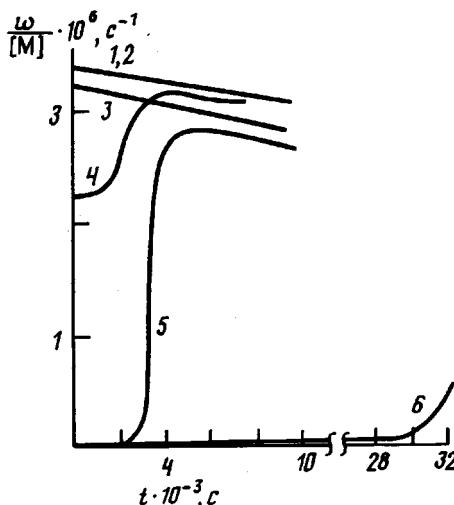


Рис. 1. Кинетические кривые термической полимеризации стирола (363 К): 1, 2 – без наполнителя (1 – исходный раствор стирола в толуоле (1 : 1); 2 – тот же раствор после промывки им ZnO); 3–6 – с наполнителем 3 – TiO₂, покрытый стиromалем; 4 – TiO₂, обработанный радикалами при распаде пероксида дикумила; 5 – TiO₂, немодифицированный; 6 – ZnO

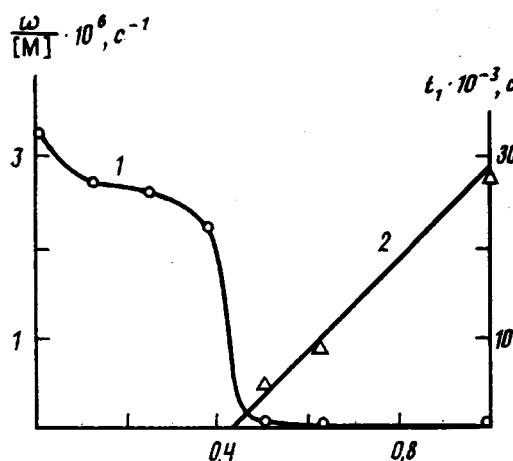


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (1) и индукционного периода t_1 (2) от весовой доли ZnO в смеси с TiO₂, покрытым стирамалем

ции стирола предшествует длительный индукционный период (кривая 6). Опыт с промывкой этого наполнителя мономером показывает, что ингибирующие центры не переходят в объем полимеризата, так как скорость полимеризации такого мономера не отличается от контроля (кривые 1 и 2). Очевидно, что обрыв цепи в опытах с ZnO происходит только при столкновении радикалов с поверхностью наполнителя. Уместна аналогия такого процесса с газофазным цепным окислением с обрывом цепи на стенке реактора. Теория такого процесса хорошо разработана, и задача кинетического описания в нашем случае сводится, по существу, к расчету эффективного радиуса эквивалентного реактора для наполненной системы.

При разбавлении наполнителя-ингибитора ZnO инертным наполнителем TiO₂ при соотношении 1 : 1 имеется переход от полностью ингибированного к неингибированному режиму полимеризации (рис. 2, кривая 1). Характер кинетических кривых при использовании смесей наполнителей во многом зависит от условий диспергирования и свойств инертного наполнителя. На рис. 3 приведены зависимости скорости полимери-

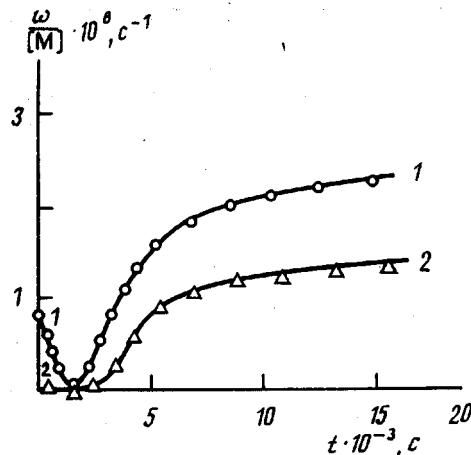


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стиромала, наполненного смесью ZnO (60%) и TiO₂: 1 – TiO₂, обработанный радикалами при распаде пероксида дикумила; 2 – TiO₂, покрытый стиромалем

зации от времени для смесей наполнителей. При использовании в смеси с диоксидом цинка модифицированного стиромалем TiO₂ период индукции сохраняется (кривая 2), хотя и становится меньше, чем в случае чистого ZnO (ср. кривые 6 и 2 на рис. 1 и 3 соответственно). В случае смеси ZnO с немодифицированным TiO₂ скорость полимеризации проходит через минимум (кривая 1 на рис. 3). По-видимому, в последнем случае полного перемешивания наполнителей не происходит, в системе сохраняются кластеры, состоящие только из TiO₂; в них процесс полимеризации идет также, как в отсутствие ингибитора. В кластерах из смеси TiO₂ и ZnO полимеризация начинается по исчерпанию активных центров на поверхности ZnO. Такое отличие для опытов с модифицированным и немодифицированным диоксидом титана вызвано тем, что стиромаль лиофилизует поверхность наполнителя и улучшает его диспергируемость в полимеризате.

Полученные результаты интерпретированы нами с использованием следующих представлений.

Система наполнитель – мономер рассматривается как пористый материал, который можно охарактеризовать диаметром окружности, вписанной в полость между частицами наполнителя d_1 и диаметром окружности, вписанной в горловину поры d_2 . В частности, для произвольной упаковки монодисперсных частиц с диаметром d характерна объемная доля пор 0,40 и величины $d_1=0,53d$, $d_2=0,414d$ [6]. Ввиду близости размеров полостей и пор в «случайной» системе полимеризационный процесс в ней можно моделировать как процесс в сферическом реакторе с диаметром $d_1 \approx d_2 \approx 0,5d$. В общем случае диаметр микрореактора $d_p = \psi d$, где ψ – коэффициент, зависящий от характера упаковки частиц и их формы (в большинстве систем $\psi=0,5-1$). Радиус реактора можно оценить также по известной величине поверхности частиц. Эквивалентным реактором будем считать сферический реактор с тем же отношением поверхности к объему, что и у данной наполненной системы. Для сферы $s/v = 3/r_p$, где r_p – радиус реактора; для наполненной системы $s/v = \varphi s \rho (1-\varphi)$, где s – удельная поверхность дисперсии; ρ – плотность наполнителя; V – объем поры; φ – объемный коэффициент наполнения. Приравнивая эти выражения, получим для размера эквивалентного реактора следующее выражение:

$$r_p = 3(1-\varphi)/s\rho\varphi \quad (1)$$

Если s выражено в $\text{m}^2/\text{г}$, ρ – $\text{г}/\text{см}^3$, то размерность r_p – в мкм.

Рассмотрим сферический реактор с нанесенным на его стенки ингибитором. Вблизи стенок будет существовать слой, в котором практически все

радикалы будут гибнуть на стенке. Толщина этого слоя x определяется из следующих соображений. При неингибиированной полимеризации квадратичным обрывом цепи в объеме время жизни цепи равно $t_{\infty} = (w_n k_0)^{-0.5}$. На стенке погибнут только радикалы, которые достигнут ее за время, меньшее или равное t_{∞} . Характеристическое время диффузии равно $t_D = (6D/x^2)^{-1}$. Толщина слоя x определяется из условия $\mu^{-1}t_D \leq t_{\infty}$, где μ — вероятность гибели на стенке. Таким образом, получим следующее уравнение для толщины ингибиированного слоя:

$$x_0 = (6\mu_0 D)^{0.5} / (w_n k_0)^{0.25} \quad (2)$$

Возникает некоторая сложность в определении D , поскольку радикалы за время жизни растут, а величина D для них падает, т. е. фактически D является среднеинтегральной величиной по ММР радикалов. Для оценки нижнего предела x можно взять величину D_n для полимера с той же среднечисленной ММ, что и у радикалов в условиях квадратичного обрыва цепи.

Если радиус эквивалентного реактора меньше толщины ингибиированного слоя, то полимеризация в наполненной системе будет ингибиованной обрывом цепи на стенке (поверхности наполнителя). Из уравнения (2) можно получить выражение для критического размера наполнителя d_k

$$d_k = 2\psi^{-1} (6\mu_0 D_n)^{0.5} / (w_n k_0)^{0.25} \quad (3)$$

или критической величины удельной поверхности s_k

$$s_k = 3/2 \frac{1-\Phi}{\rho\Phi} (w_n k_0)^{0.25} / (6\mu_0 D_n)^{0.5}$$

В системе с предельным наполнением полимеризация будет ингибиированной при диаметре частиц наполнителя $d < d_k$, а при $d > d_k$ ингибиование будет лишь частичным в слоях, непосредственно прилегающих к частицам наполнителя.

Второй подход в оценке x заключается в определении условия отсутствия роста цепи (полный обрыв инициирующих радикалов на стенке): $\mu^{-1}t_D \leq t_{\infty}/P_N$, где P_N — степень полимеризации за время t_{∞} . Отношение $t_{\infty}/P_N = (k_p[M])^{-1}$, тогда толщина ингибиированного слоя определяется из выражения

$$x'_0 = (6\mu D)^{0.5} / (k_p[M])^{0.5} \quad (4)$$

Если радиус эквивалентного реактора меньше x'_0 , то радикалы погибнут на стенке, не успев присоединить молекулу мономера. В уравнении (4) необходимо использовать коэффициент диффузии мономера D_m . Из формулы (4) получим выражение для критического размера наполнителя

$$d'_k = 2\psi^{-1} (6\mu_0 D_m)^{0.5} / (k_p[M])^{0.5}$$

Сделаем численные оценки. Положив $D_n = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_m = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $k_p = 5 \cdot 10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_0 = 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $w_n = 10^{-8} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$, $[M] = 4 \text{ моль/л}$, для $\mu = 1$ получим $d_k = 30 \text{ мкм}$, $d'_k = 7.5 \text{ мкм}$. Интересно отметить один и тот же порядок величин d_k и d'_k . Большое различие во времени жизни цепи и растущего радикала компенсируется различием в коэффициентах диффузии D_n и D_m .

Рассмотрим далее кинетику полимеризации в наполненной системе с ингибированием на стенке. Эффективная константа скорости реакции обрыва цепи k_r в реакторе с диффузионным режимом, согласно монографии [7], равна: $k_r = 15D\mu/r_p^2$. Из уравнения квазистационарности по макро-радикалам R^\cdot

$$d[R^\cdot]/dt = w_n - k_r[R^\cdot] = 0$$

получим выражение для начальной скорости полимеризации

$$w/[M] = (k_p/k_r) w_n = k_p w_n r_p^2 / 15D\mu \quad (5)$$

Очевидно, что по мере протекания процесса вероятность обрыва на

стенке будет падать из-за расходования ингибирующих центров

$$\mu = \mu_0 n_t / n_0,$$

где n_0 , n_t — начальная и текущая поверхностные плотности ингибирующих центров наполнителя. Скорость гибели ингибирующих центров в условиях полностью ингибиированного процесса будет равна скорости инициирования

$$-dn/dt = \alpha w_n \text{ (моль/м}^2\cdot\text{с}),$$

где $\alpha = 10^3 r_p / 3$ ($\text{л}/\text{м}^2$) — размерный множитель, позволяющий перейти от объемной к поверхностной скорости процесса. Текущая поверхностная плотность ингибирующих центров будет определяться уравнением

$$n_t = n_0 - \alpha w_n t$$

и соответственно текущая величина μ — выражением

$$\mu = \mu_0 (1 - \alpha w_n t / n_0)$$

Подстановка этой величины в уравнение (5) дает выражение для текущей скорости полимеризации в режиме полного ингибиования

$$w/[M] = k_p w_n r_p^2 / 15 D \mu_0 (1 - \alpha w_n t / n_0) \quad (6)$$

и текущей толщины ингибиированного слоя

$$x = x_0 (1 - \alpha w_n t / n_0)^{0.5}, \quad (7)$$

где x_0 — начальная толщина ингибиированного слоя, определяемая уравнением (2).

Толщина ингибиированного слоя падает во времени до критического момента, когда при $t = t_1$ становится равным r_p . При дальнейшем уменьшении возникают микрообъемы, в которых происходит неингибиованная полимеризация

$$w = \beta w_1 + (1 - \beta) w_2, \quad (8)$$

где $\beta = (r_p - x) / r_p^3$ — объемная доля неингибиованных микрообъемов; $w_1/[M] = (k_p / k_0^{0.5}) w_n^{0.5}$; w_2 — скорость полимеризации в ингибиированном слое, определяемая уравнением (6). В принципе, уравнение (8) не является строгим. На самом деле между полностью ингибиированным и неингибиированным объемами существует некоторый переходный слой, в котором происходит смешанный обрыв цепи. Для дальнейших расчетов это обстоятельство, однако, несущественно. Время t_1 можно вычислить из уравнения (7), положив $x = r_p$

$$t_1 = n_0 [1 - (r_p / x_0)^2] / \alpha w_n$$

Второй критический момент наступает, когда ингибирующие центры расходуются практически полностью, и скорость полимеризации выходит на уровень неингибиированного процесса. При этом $x = 0$ и $t_2 = n_0 / \alpha w_n$.

Критические времена t_1 и t_2 связаны простым соотношением

$$r_p / x_0 = [1 - (t_1 / t_2)]^{0.5} \quad (9)$$

Таким образом, определив t_1 и t_2 , можно оценить основные характеристики твердофазного ингибитора

$$n_0 = \alpha w_n t_2 \quad (10)$$

и вероятность обрыва цепи (с учетом уравнения (2))

$$\mu_0 = \frac{r_p^2 \sqrt{w_n k_0}}{6 D_n (1 - t_1 / t_2)} \quad (11)$$

Заметим, однако, что μ не является независимым параметром. Из общих соображений очевидно, что μ тем больше, чем больше n . Простейшей гипотезой о связи μ и n является прямая пропорциональность $\mu_0 = \sigma n_0$, где σ — площадь сечения захвата радикала. В этом случае уравнение

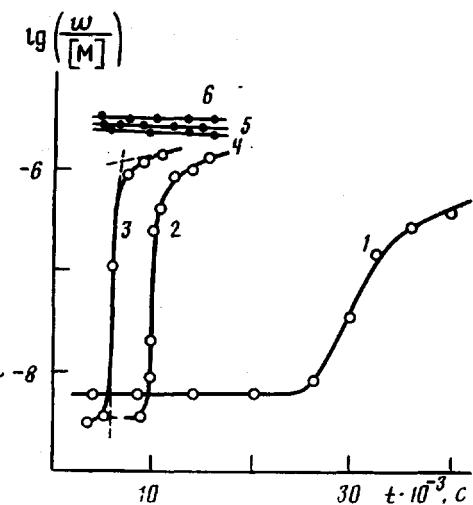


Рис. 4. Зависимость $\lg(w/[M])$ от t для термической полимеризации стирола, наполненного смесью ZnO с покрытым стиromалем TiO_2 . Массовая доля ZnO в смеси: 1 – 1,0; 2 – 0,62; 3 – 0,51; 4 – 0,37; 5 – 0,12; 6 – без наполнителя

ния (10) и (11) позволяют оценить величину σ

$$\sigma = \frac{r_p^2 \sqrt{w_a^{-1} k_0}}{6D_n t_2 \alpha (1-t_1/t_2)}$$

Полученные уравнения были использованы для определения параметров, характеризующие ингибиторные свойства наполнителей (таблица). Из экспериментальных зависимостей $\lg(w/[M])$ от t для полимеризации стирола, наполненного оксидом цинка и его смесями с модифицированным TiO_2 (рис. 4), а также наполненного немодифицированным TiO_2 , определены значения t_1 и t_2 . Для определенных из загрузок значений φ по уравнению (1) рассчитывали радиус эквивалентного реактора, считая в опытах со смесями наполнителей s и ρ аддитивными величинами. По уравнениям (9)–(11) рассчитывали r_p/x_0 , n_0 , μ_0 . Площадь, приходящуюся на один ингибиторный центр, определяли из соотношения $s_u = (n_0 N_A)^{-1}$, а площадь сечения захвата радикала: $\sigma = \mu_0 / n_0 N_A$. В расчетах использовали следующие значения параметров процесса: $\rho_{ZnO} = 5,55 \text{ г/см}^3$, $\rho_{TiO_2} = 4,26 \text{ г/см}^3$, $s_{ZnO} = 1,54 \text{ м}^2/\text{г}$, $s_{TiO_2} = 4,7 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_n = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $w_a = 0,75 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л·с}$, $k_0 = 8,8 \cdot 10^7 \text{ л/моль·с}$. Из приведенных в таблице данных видно, что поверхностная плотность ингибиторных центров для ZnO и TiO_2 различается на порядок. Значения площади сечения захвата радикала во всех случаях близки. Разбавление ZnO инертным наполнителем

Параметры твердофазных ингибиторов ($T = 363 \text{ K}$)

Твердофазный ингибитор	Объемная доля наполнения φ	Радиус эквивалентного реактора $r_p, \text{мкм}$	Критическое время $t \cdot 10^{-3}, \text{с}$		$\frac{r_p}{x_0}$	Толщина ингибированного слоя $x, \text{мкм}$	Вероятность обрывания на стенке μ	Поверхностная плотность ингибиторных центров $n_c \cdot 10^{13}, \text{моль/м}^2$	Поверхностная плотность, приходящаяся на один центр $s_i \cdot 10^{-9}, \text{А}^2$	Площадь сечения захвата радикала $\sigma \cdot 10^{-3}, \text{А}^2$
			t_1	t_2						
ZnO	0,138	2,20	27,8	31,5	0,343	6,38	0,173	1,7	9,7	1,70
62% ZnO + +38% TiO_2 *	0,153	1,20	9,6	11,0	0,357	3,36	0,048	0,33	50,5	2,44
51% ZnO + +49% TiO_2 *	0,160	1,04	5,4	6,8	0,454	2,29	0,022	0,18	94,3	2,11
TiO_2	0,172	0,72	4,1	5,7	0,519	1,40	0,011	0,10	162	1,74

* Модифицированный диоксид титана.

приводит к понижению вероятности обрыва на стенке реактора и к уменьшению поверхностной плотности ингибирующих центров. Толщина ингибирированного слоя понижается и при содержании ZnO в смеси ~50% становится близкой к диаметру эквивалентного реактора. Это объясняет переход процесса в неингибирированный режим при разбавлении ZnO более чем в 2 раза (рис. 2), что совпадает с величиной критического содержания ZnO 45% (получено при экстраполяции к 0 зависимости t_1 от содержания ZnO — рис. 2, кривая 2).

Таким образом, приведенная выше модель согласуется с экспериментальными данными и позволяет найти параметры твердофазного ингибитора. Однако приведенные расчеты следует рассматривать как оценочные, поскольку в проведенных опытах наблюдается довольно «рыхлая» упаковка частиц наполнителя ($\phi=0,1-0,2$), обусловленная тем, что полимеризат является плохой дисперсионной средой для оксида цинка. В результате осадок наполнителя сформирован как из первичных частиц, так и из их агрегатов, что вносит неопределенность в определение радиуса эквивалентного реактора. Это, в частности, объясняет тот факт, что после достижения t_2 скорость полимеризации постепенно возвращается к величине, соответствующей полностью неингибирированному процессу (рис. 1 и 3). В микрообъемах, размеры которых соответствуют r_p , при достижении t_2 протекает неингибирированный процесс, а в микрообъемах с более плотной упаковкой частиц-агрегатов продолжается период ингибирирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов А. К., Миславский Б. В., Оленин А. В., Горина Е. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 900.
2. Manley T. R., Murray B. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 10. P. 1145.
3. Павлова Л. В., Павлов С. А., Йзюмников А. П., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 142.
4. Кучер Р. В., Минько С. С., Лузинов И. А., Федорова Е. В. // Докл. АН УССР. Б. 1989. № 1. С. 44.
5. Кучер Р. В., Минько С. С., Лузинов И. А., Воронов С. А., Токарев В. С., Васильев В. П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 3. С. 640.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. М., 1982. С. 658.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: 1984. 463 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
15.01.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

S. S. Min'ko, R. V. Kucher, B. R. Smirnov, I. A. Luzinov

KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF SOLID INHIBITOR

Summary

Radical polymerization of dispersive-filled liquid monomer with the chain termination on the filler surface has been described. The kinetics of radical polymerization of styrene filled with zinc and titanium oxides and their blends was studied by the calorimetric method. The zinc oxide was shown to be a strong inhibitor. The kinetic model of polymerization in the presence of solid inhibitor was worked out describing the maximally filled polymerizate as a set of microreactors. The parameters characterizing properties of a solid inhibitor (the surface density of active centres, probability of chain termination and area of the radical trap cross-section) were found.