

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(127+64):536.6

© 1991 г. С. И. Кучанов, М. Я. Гельфер

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На примере сополимеризации стирола с метилметакрилатом в блоке показана эффективность предложенной термометрической методики определения скорости сополимеризации в широком диапазоне конверсий.

Метод калориметрии находит самое широкое применение при экспериментальном измерении скорости радикальной гомополимеризации различных мономеров [1]. Идея этого метода основана на простых соотношениях

$$w_t = H w_p, \quad q = H p, \quad (1)$$

отражающих то обстоятельство, что скорости исчертания мономера  $w_p$  и тепловыделения  $w_t$  совпадают с точностью до постоянного множителя  $H$ , равного мольной теплоте полимеризации. То же самое относится к связи (1) между интегральным тепловыделением  $q$  и конверсией  $p$ . Соотношения (1) дают возможность по экспериментально определенной методом калориметрии зависимости  $w_t$  от времени полимеризации  $t$  непосредственно построить дифференциальную и интегральную кинетические кривые этого процесса.

При переходе от гомо- к сополимеризации  $m$  мономеров число элементарных реакций роста цепи увеличивается с одной до  $m^2$



каждой из которых будет отвечать свое значение  $H_{ij}$  теплоты реакции [2].

В этом случае вместо соотношения (1) следует воспользоваться формулами [3]

$$w_t = H_{\text{эфф}} w_p, \quad H_{\text{эфф}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m H_{ij} P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}, \quad (3)$$

где вероятности  $P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}$  различных направленных диад  $\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}$  мономерных звеньев могут быть определены экспериментально (например, методом ЯМР) либо рассчитаны теоретически в рамках какой-либо из кинетических моделей сополимеризации.

Такие расчеты проводили ранее лишь в области начальных конверсий для бинарной [4] либо тройной сополимеризации [5], в последнем случае — в рамках упрощенной кинетической модели. В настоящей работе предлагается распространить указанную методику на процессы совместной полимеризации любого числа типов мономеров, причем при произвольных значениях степени превращения мономеров  $p$ . Предложенная методика дает возможность сравнительно просто, измеряя скорость тепловыделения в различные моменты времени, найти зависимость скорости сополимеризации от конверсии. Вначале мы сформулируем общий алгоритм, а затем подробно продемонстрируем его применение на конкретном примере бинарной сополимеризации стирола с метилметакрилатом. В заключение обсуждаются возможности применения сходного алгоритма для измерения кинетики совместной полимеризации методом дилатометрии.

**Общий алгоритм.** Для описания процесса вне области начальных конверсий роль второго соотношения (1) будет играть формула

$$q = \langle H_{\text{эфф}} \rangle p, \quad (4)$$

в которую входит среднее значение  $\langle H_{\text{эфф}} \rangle$  эффективной удельной теплоты сополиме-

ризации  $\langle H_{\text{аф}} \rangle$  (3)

$$\langle H_{\text{аф}} \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p H_{\text{аф}}(p') dp' = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m H_{ij} \langle P(\bar{M}_i \bar{M}_j) \rangle \quad (5)$$

Средние доли диад

$$\langle P(\bar{M}_i \bar{M}_j) \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p P(\bar{M}_i \bar{M}_j) dp' \quad (i, j = 1; 2; \dots; m) \quad (6)$$

в сополимере, образовавшемся при всех конверсиях  $0 < p' < p$ , предшествующих данной  $p$ , рассчитываются стандартным образом в рамках заданной кинетической модели.

В частности, для наиболее известной среди них концевой модели Майо – Льюиса [6], где распределение звеньев в макромолекулах описывается простой цепью Маркова, мгновенные доли диад равны [7]

$$P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\} = \pi_i v_{ij}, \quad v_{ij} = r_{ij}^{-1} x_j / \sum_j r_{ij}^{-1} x_j \quad (7)$$

Здесь  $v_{ij}$  – переходные вероятности цепи Маркова, которые выражаются согласно формуле (7) только через текущий состав мономерной смеси, характеризуемый мольными долями  $x_1, \dots, x_i, \dots, x_m$  в ней мономеров  $M_1, \dots, M_i, \dots, M_m$ , и относительными активностями  $r_{ij}$  радикалов в реакции роста цепи (2). В настоящее время значения кинетических параметров известны для сополимеризации многих сотен конкретных пар мономеров [8]. В рамках рассматриваемой модели мгновенный состав сополимера, характеризуемый вектором  $X$  с компонентами  $X_1, \dots, X_i, \dots, X_m$ , равными мольным долям звеньев  $M_1, \dots, M_i, \dots, M_m$  в макромолекулах, совпадает со стационарным вектором  $\pi$  цепи Маркова, компоненты которого  $\pi_i$  находятся из решения системы линейных уравнений

$$\sum_{i=1}^m \pi_i v_{ij} = \pi_j, \quad \sum_{i=1}^m \pi_i = 1 \quad (8)$$

При совместной полимеризации двух или трех мономеров решение уравнений (8) приводит соответственно к известным формулам Майо – Льюиса [9] или Алфрея – Голдфингера [10]. При числе компонент  $m \geq 4$  для нахождения зависимости  $\pi$  от  $X$  из решения (8) воспользоваться результатами работы Уоллинга – Бриггса [11] либо, что более удобно для расчета конкретных многокомпонентных систем, основанного на теории графов простым алгоритмом [12].

Чтобы найти зависимость долей диад  $P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}$  от конверсии  $p$  формулы (7) должны быть дополнены зависимостью от нее состава мономерной смеси, которая определяется из решения системы уравнений [7]

$$(1-p) \frac{dx_i}{dp} = x_i - \pi_i(X), \quad x_i(0) = x_i^0 \quad (i = 1, \dots, m) \quad (9)$$

Итак, выражения (5) – (7) позволяют рассчитать зависимость величины  $\langle H_{\text{аф}} \rangle$  от конверсии  $p$  для сополимеризации произвольного числа  $m$  типов мономеров.

Таким образом, для нахождения зависимости  $w_n(p)$  необходимо провести следующие операции:

1. Интегрируя экспериментальную кривую  $w_t(t)$ , перестроить ее в виде зависимости  $w_t = \omega(q)$ .

2. Рассчитав зависимости  $H_{\text{аф}}$  и  $\langle H_{\text{аф}} \rangle$  от  $p$ , построить теоретическую кривую  $q(p)$ .

3. Подставив полученную функцию  $q(p)$  в  $\omega(q)$ , определить тем самым зависимость  $w_t$  от  $p$ .

4. Пользуясь соотношением (3), найти искомую дифференциальную кинетическую кривую  $w_n(p)$ .

Для использования данной методики необходимо знать величины относительных активностей  $r_{ij}$ , теплоты гомополимеризации  $H_{ii}$  всех  $m$  мономеров и чередующейся сополимеризации всех  $m(m-1)/2$  пар мономеров  $M_i + M_j$ . В тех случаях, когда прямое измерение перекрестной теплоты сополимеризации для какой-либо пары мономеров  $M_i + M_j$  затруднено, значение  $H_{ij}$  может быть найдено из данных по зависимости от доли соответствующих диад  $P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}$  эффективной теплоты сополимеризации  $H_{\text{аф}}$ , измеренной в области начальных конверсий, где ее мгновенное и среднее значения практически совпадают.

**Бинарная сополимеризация.** В этом случае общие формулы приобретают особенно просто вид

$$H_{\text{аф}} = H_{11} P\{\bar{M}_1 \bar{M}_1\} + H_{22} P\{\bar{M}_2 \bar{M}_2\} + (1/2) (H_{12} + H_{21}) P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2\} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 P\{\bar{M}_1\bar{M}_1\} &= \frac{r_{12}x_1^2}{x_1(r_{12}x_1+x_2)+x_2(r_{21}x_2+x_1)}, \\
 P\{\bar{M}_2\bar{M}_2\} &= \frac{r_{21}x_2^2}{x_2(r_{21}x_2+x_1)+x_1(r_{12}x_1+x_2)} \\
 P\{\bar{M}_1\bar{M}_2\} = P\{\bar{M}_2\bar{M}_1\} &= \frac{x_1x_2}{x_2(r_{21}x_2+x_1)+x_1(r_{12}x_1+x_2)} \\
 P(\bar{M}_1\bar{M}_2) = 2P\{\bar{M}_1\bar{M}_2\} = 2P\{\bar{M}_2\bar{M}_1\} &
 \end{aligned} \tag{11}$$

Значение  $H_{\text{зф}}$  может быть найдено из эксперимента на начальных конверсиях, поскольку, согласно формуле (4), оно равно тангенсу угла наклона кривой  $q(p)$  в точке  $p=0$ . Определенное таким образом значение  $H_{\text{зф}}$  для широкой области начальных составов  $x_1^0, x_2^0$  мономерной смеси позволяет исходить из соотношения (10) найти значение теплоты чередующейся сополимеризации  $(1/2)(H_{12}+H_{21})$  по углу наклона зависимости величины  $Y=H_{\text{зф}}-H_{11}P\{\bar{M}_1\bar{M}_1\}-H_{22}P\{\bar{M}_2\bar{M}_2\}$  от  $P(\bar{M}_1\bar{M}_2)$ .

Выражение для  $\langle H_{\text{зф}} \rangle$  (5) будет иметь вид, аналогичный формуле (10), с той разницей, что вместо мгновенных долей диад будут стоять их средние значения (6).

**Экспериментальная методика.** Для экспериментальной проверки предложенной методики выбрали наиболее изученную систему – метилметакрилат  $M_1$  + стирол  $M_2$ . В настоящей работе все исследования проводили в блоке при  $60^\circ$ , в качестве инициатора использовали ДАК, концентрация которого во всех образцах составляла 0,3 г/л. Мономеры очищали по стандартной методике, качество очистки контролировали методом ЯМР  $^1\text{H}$ . ДАК очищали перекристаллизацией из этанола. Для исследования кинетики использовали методы изотермической калориметрии, дилатометрии и гравиметрии. Все калориметрические исследования проводили на изотермическом калориметре ДАК-1А. При дилатометрических исследованиях использовали стандартный шариковый дилатометр. Для определения конверсии методом гравиметрии образец растворяли в бензоле в присутствии ингибитора радикальных реакций ТЕМПО (1,2,6,6-тетраметилпиперидилокси), затем сополимер выделяли переносаждением в метанол. Состав сополимера определяли методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии по отношению интенсивности сигнала фенильных протонов ( $\tau=7-7,5$  м. д.) [13] к общей интенсивности протонного сигнала. Спектры ЯМР снимали на импульсном спектрометре MSL-90 («Bruker»).

**Сополимеризация MMA – стирол.** Чтобы применить настоящую методику, необходимо исходить из того, что выбранная кинетическая модель правильно описывает данную систему во всем диапазоне конверсий. Как следует из приводимых ниже данных<sup>1</sup> (в числителе – расчет, в знаменателе – эксперимент)

$p$	0,18	0,37	0,70	0,92
$\langle X_2 \rangle$	0,37	0,36	0,34	0,32
	0,37	0,36	0,34	0,32

рассматриваемая система хорошо описывается концевой моделью во всем диапазоне конверсий при известных значениях активностей [8]  $r_{12}=r_1=0,46$ ;  $r_{21}=r_2=0,52$ .

Для определения теплот гомополимеризации MMA и стирола калориметрически на малых глубинах превращения измеряли интегральный тепловой эффект полимеризации  $q$ , а гравиметрически – конверсию  $p$ . Затем  $H_{11}$  и  $H_{22}$  рассчитывали по формуле (1)  $H=q/p$ . Мольную теплоту чередующейся сополимеризации  $(1/2)(H_{12}+H_{21})$  определяли по зависимости  $H_{\text{зф}}$  от доли гетеродиад в сополимере. Для измерения  $H_{\text{зф}}$  записывали начальный участок калориметрической кривой, когда скорость тепловыделения была практически постоянна. Затем определяли удельный тепловой эффект, а также конверсию  $p$  методом гравиметрии. На начальной стадии сополимеризации ( $p<5\%$ )  $\langle H_{\text{зф}} \rangle = H_{\text{зф}}$  и практически не зависит от конверсии, следовательно, она может быть найдена из соотношения  $H_{\text{зф}}=q/p$ . Была также измерена  $H_{\text{зф}}$  для сополимеров ряда составов, а затем исходя из ранее экспериментально определенных значений  $H_{11}$  и  $H_{22}$  и долей диад  $P\{\bar{M}_1\bar{M}_1\}, P\{\bar{M}_2\bar{M}_2\}, P(\bar{M}_1\bar{M}_2)$ , рассчитанных по формулам (11), была построена зависимость  $Y$  от  $P(\bar{M}_1\bar{M}_2)$ . Из наклона полученной таким образом прямой (рис. 1) была определена теплота чередующейся сополимеризации  $(1/2)(H_{12}+H_{21})$ . Найденные значения теплот  $H_{11}=55,68$  кДж/моль,  $H_{22}=69,50$  кДж/моль,  $(1/2)(H_{12}+H_{21})=57,78$  кДж/моль, удовлетворительно согласуются с литературными данными [3].

Указанный выше набор параметров использовали при изучении кинетики сополимеризации MMA со стиролом во всем диапазоне конверсий для ряда составов исходной мономерной смеси. Наиболее подробно применение нашей методики проиллюстрировано далее на примере системы с исходным составом  $x_1^0=0,8; x_2^0=0,2$ .

Путем численного интегрирования полученной нами калориметрической кривой (рис. 2) найдена зависимость  $\omega(q)$  скорости тепловыделения  $w_t$  от  $q$  (рис. 3).

Поскольку рассматриваемая система описывается концевой моделью во всем диапазоне конверсий, значения  $H_{\text{зф}}$  и  $\langle H_{\text{зф}} \rangle$  рассчитывали с использованием формул

<sup>1</sup> Условия сополимеризации:  $x_1^0=0,7; x_2^0=0,3; T=60^\circ$ .

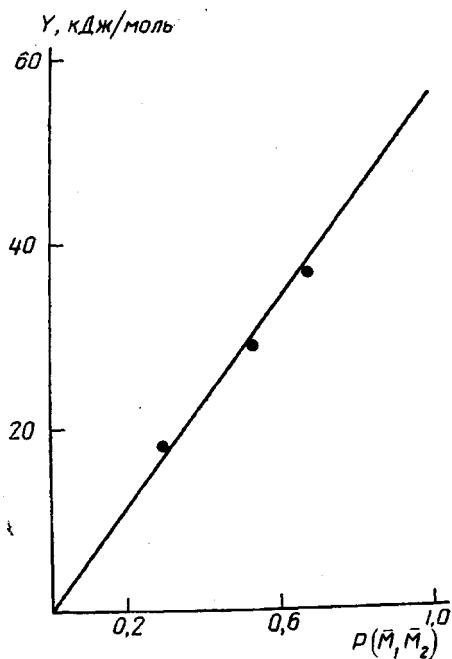


Рис. 1

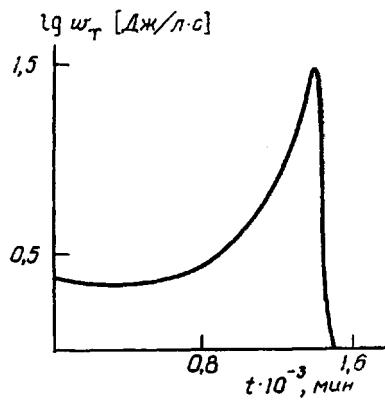


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $Y=H_{\text{зф}}-H_{11}P(\bar{M}_1\bar{M}_1)-H_{22}P(\bar{M}_2\bar{M}_2)$  от доли гетеродиад  $P(\bar{M}_1\bar{M}_2)$  при сополимеризации MMA+стирол на начальных конверсиях

Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения  $w_t$  от времени  $t$  при сополимеризации MMA со стиролом.  $x_1^0$  (ММА)=0,8

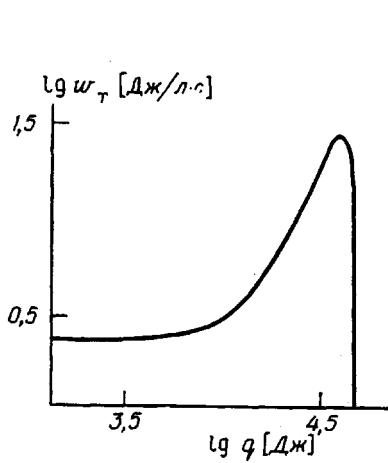


Рис. 3

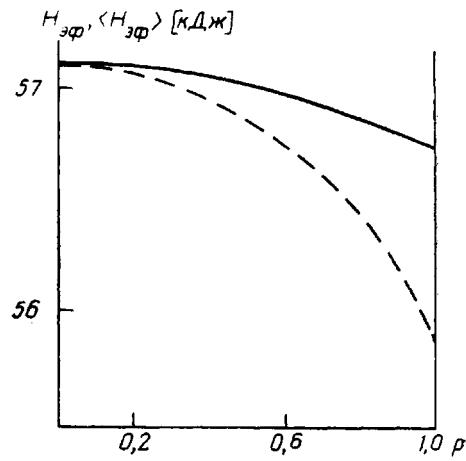


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения  $w_t$  от интегрального теплового эффекта  $q$

Рис. 4. Рассчитанная зависимость мгновенной  $H_{\text{зф}}$  и усредненной  $\langle H_{\text{зф}} \rangle$  эффективных теплот сополимеризации от конверсии

(3), (5)–(7), (10) и (11) (рис. 4). Исходя из рассчитанной таким образом зависимости  $\langle H_{\text{зф}} \rangle$  от конверсии, по формуле (4) найдена связь между  $q$  и  $p$ , построена калибровочная кривая  $q(p)$ , изображенная на рис. 5. При помощи подстановки  $q(p)$  в  $w_t(q)$  найдена связь между  $w_t$  и конверсией (рис. 6). Используя приведенную на рис. 4 зависимость  $H_{\text{зф}}(p)$ , по формуле (3) определена искомая дифференциальная кинетическая кривая  $w_p(p)$  (рис. 7). Аналогичные кривые для некоторых составов исходной мономерной смеси приведены на рис. 8. Как видно из данных по начальным скоростям сополимеризации, приведенным в таблице, их значения, найденные исходя из предложенной методики, хорошо согласуются с литературными данными [14, 15].

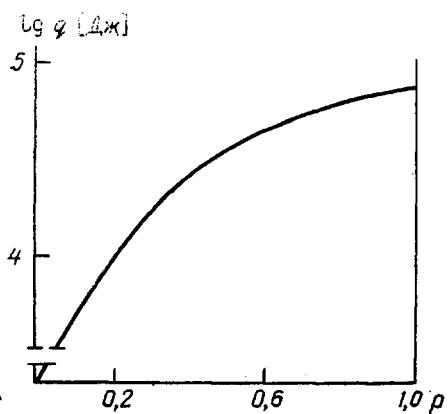


Рис. 5

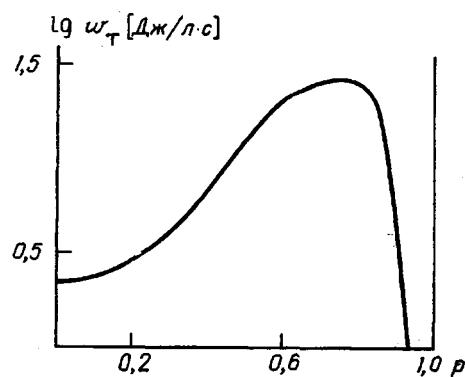


Рис. 6

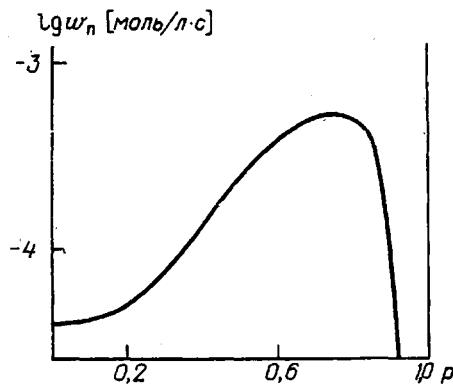


Рис. 7

Рис. 5. Рассчитанная зависимость интегрального теплового эффекта  $q$  от конверсии

Рис. 6. Зависимость скорости тепловыделения  $w_t$  от конверсии

Рис. 7. Дифференциальная кинетическая кривая сополимеризации MMA + стирол

В качестве независимого контроля нами также было проведено гравиметрическое исследование кинетики сополимеризации MMA со стиролом. Из рис. 9 видно, что результаты гравиметрического и калориметрического экспериментов хорошо согласуются друг с другом.

**Дилатометрическая методика исследования кинетики сополимеризации.** Описанная выше методика может быть использована и для применения дилатометрии при исследовании сополимеризации в широком диапазоне конверсий. Как известно, в основе дилатометрического метода исследования лежит линейная зависимость между конверсией  $p$  и относительным изменением  $\Delta V$  объема системы  $V$ .

$$p = \frac{1}{K} \frac{\Delta V}{V} \quad (12)$$

( $K$  – коэффициент контракции).

При сополимеризации фактор  $K$  обычно зависит от состава полимера [16] и поэтому может меняться с конверсией. В этом случае в выражение (12) вместо  $K$  входит эффективный коэффициент контракции  $K_{\text{эфф}}$ . Для двухкомпонентной системы

#### Начальные скорости сополимеризации MMA со стиролом

$x_2^0$	$w_{\Pi} \cdot 10^6$ , моль/л·с			
	калориметрия	дилатометрия	литературные данные	
			[14]	[15]
0,0	13,65	14,00	13,80	13,80
0,10	5,87	5,75	5,60	5,70
0,20	4,03	4,08	4,00	3,90
0,48	–	–	3,40	3,40
0,52	3,30	–	–	–
0,70	–	–	2,70	2,70
0,80	2,70	–	–	–
1,00	3,08	–	3,00	–

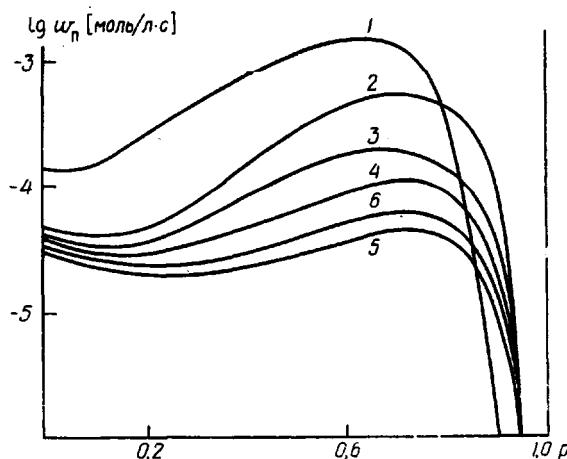


Рис. 8. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации ММА+стирол;  $x_1^0$  (ММА)=1,0 (1); 0,8 (2); 0,7 (3); 0,48 (азеотроп) (4); 0,20 (5) и 0 (6)

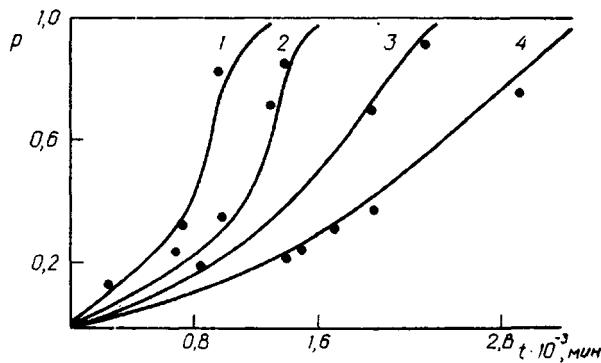


Рис. 9. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации ММА со стиролом. Сплошные линии — по данным калориметрии, точки — по данным гравиметрии;  $x_1^0$  (ММА)=0,90 (1); 0,80 (2); 0,70 (3) и 0,48 (азеотроп) (4)

значение  $K_{\text{аф}}$  может быть выражено формулой, аналогичной (10).

$$K_{\text{аф}} = K_{11}P\{\bar{M}_1\bar{M}_1\} + K_{22}P\{\bar{M}_2\bar{M}_2\} + K_{12}P(\bar{M}_1\bar{M}_2), \quad (13)$$

где  $K_{11}$  и  $K_{22}$  — коэффициенты контракции при гомополимеризации,  $K_{12}$  — коэффициент контракции при чередующейся сополимеризации. Выражение (13) пригодно для описания сополимеризации на начальных конверсиях, когда изменение состава невелико. Для исследования сополимеризации при больших степенях превращения необходимо использовать  $\langle K_{\text{аф}} \rangle$ , усредненный по всем промежуточным конверсиям:

$$\langle K_{\text{аф}} \rangle = K_{11}\langle P\{\bar{M}_1\bar{M}_1\} \rangle + K_{22}\langle P\{\bar{M}_2\bar{M}_2\} \rangle + K_{12}\langle P(\bar{M}_1\bar{M}_2) \rangle \quad (14)$$

Чтобы по экспериментально определяемой зависимости усадки от времени определить интегральную и дифференциальную кинетические кривые, необходимо исходя из формул (12) и (14) рассчитать зависимость усадки  $\Delta V/V$  от конверсии  $p$ , и, подставив ее в экспериментально определяемую зависимость  $\frac{\Delta V}{V}(t)$ , получить интегральную кинетическую кривую  $p(t)$ .

Дифференциальная кинетическая кривая  $w_n$  может быть получена численным дифференцированием интегральной кривой  $p(t)$ ; используя полученную зависимость  $p(t)$ , можно определить также зависимость скорости сополимеризации  $w_n$  от конверсии.

В рамках настоящей работы дилатометрически исследована кинетика сополимеризации на начальных конверсиях при нескольких составах исходной мономерной смеси; при расчетах использовали значения  $K_{ij}$ , приведенные в работе [16] ( $K_{11} = -0,17$ ;  $K_{22} = 0,267$ ;  $K_{12} = 0,227$ ). Результаты сравнения полученных таким путем данных с результатами нашего термометрического эксперимента и с литературными данными приведены в таблице.

Хорошее совпадение результатов, полученных различными методами, убедительно доказывает возможность использования выражений для эффективных теплот реакции и коэффициентов контракции при определении скорости сополимеризации. Достаточно близкое совпадение результатов, полученных различными методами, свидетельствует, по нашему мнению, о принципиальной возможности проведения измерений кинетики сополимеризации с достаточно высокой точностью.

Таким образом, предложенная методика в случае известной кинетической модели реакции роста цепи позволяет, используя небольшое число параметров, надежно определяемых экспериментально и имеющих ясный физический смысл, исследовать кинетику сополимеризации для самых разных систем во всем диапазоне конверсий при любом числе компонентов.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Кабанову и Б. А. Королеву за интересные обсуждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 144.
2. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М., 1979. С. 186.
3. Alfrey T., Price C. C. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. P. 101.
4. Alfrey T. // J. Polymer Sci. 1949. V. 4. P. 221.
5. Savada H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 7. № 4. P. 905.
6. Price F. P. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 209.
7. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 235.
8. Polymer Handbook. 2nd ed. N. Y. 1975. P. 11.
9. Mayo F. R., Luise F. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. № 9. P. 1594.
10. Alfrey T., Goldfinger J. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 322.
11. Walling C., Briggs E. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. № 10. P. 1774.
12. Кучанов С. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 234.
13. Фрэнк А. Бови. ЯРМ высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 224.
14. Barb W. G. // J. Polymer Sci. 1953. V. 11. P. 117.
15. Bevington J. C., Melville H. W., Taylor R. P. // J. Polymer Sci. 1954. V. 14. № 32. P. 463.
16. Brawn W., Disselhof G. // Polymer. 1977. V. 18. № 4. P. 963.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17.04.91

S. I. Kuchanov, M. Ya. Gel'fer

#### CALORIMETRIC TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF KINETICS OF COPOLYMERIZATION

#### S u m m a r y

For copolymerization of styrene with methyl methacrylate in bulk the efficiency of proposed thermometric technique of the determination of the rate of copolymerization in the wide conversions range is shown.