

УДК 541(127+64):542.952

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИ ИНГИБИРОВАННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1993 г. [Б. Р. Смирнов, А. А. Ильин]

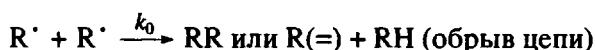
Ярославский политехнический институт
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 11.05.92 г.

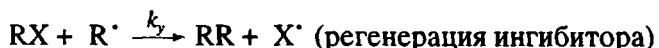
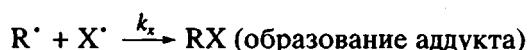
Проведен кинетический расчет схемы радикальной ингибиции полимеризации в предположении, что продукт взаимодействия макрорадикала и ингибитора способен реагировать со вторым радикалом с регенерацией исходного ингибитора. Такой цикл осуществляет катализ обрыва цепи. Выявлены кинетические отличия катализитического процесса от тривиального вторичного ингибирования продуктом взаимодействия ингибитор–макрорадикал: скорость полимеризации после периода индукции не растет, а остается постоянной или падает вследствие расхода инициатора; стехиометрический коэффициент вторичного ингибирования может быть существенно больше единицы. Даны уравнения для расчета кинетических констант катализитического процесса по результатам эксперимента.

В последнее время появились сообщения о том, что ингибирование радикальной полимеризации может осуществляться катализитическим путем [1 - 6]. В связи с этим возникла потребность теоретически рассмотреть закономерности радикальной полимеризации в присутствии катализаторов обрыва цепи и найти кинетические признаки, позволяющие различить случаи катализитического и тривиального ингибирования.

В настоящем сообщении рассмотрен простейший случай катализа передачи цепи, не осложненный побочными реакциями. Кинетическая схема такого процесса помимо обычных актов



(I, M – молекулы инициатора и мономера, R^{\cdot} , R^{\cdot} – инициирующий и макрорадикал, RR – продукт рекомбинации, $R(=)$ и RH – продукты диспропорционирования, f – эффективность инициирования) включает также стадии взаимодействия R^{\cdot} с катализатором обрыва цепи (X^{\cdot}) и регенерации последнего



Здесь RX – продукт присоединения макрорадикала к катализатору (аддукт). Последние две реакции составляют катализитический цикл обрыва цепи. Катализ может идти через стадию образования гидрида



$XH + R^{\cdot} \longrightarrow RH + X^{\cdot}$ (регенерация ингибитора) (XH – продукт гидрирования катализатора). Первая пара реакций соответствует катализу рекомбинации, вторая – катализу диспропорционирования. В литературе имеются указания на прохождение реакции как по первому [1, 3], так и по второму [2] механизму. Однако для кинетических расчетов конкретный механизм катализа не имеет значения, поскольку в отношении скорости полимеризации оба процесса эквивалентны. Различия могут быть существенны лишь при наличии побочных реакций, которые в настоящей работе не рассмотрены.

Запишем дифференциальное уравнение расхода и образования катализатора

$$d[X^{\cdot}] / dt = -k_x[R^{\cdot}][X^{\cdot}] + k_y[R^{\cdot}][RX] \quad (1)$$

и предположим, что квазистационарность по концентрации макрорадикалов устанавливается достаточно быстро

$$\begin{aligned} d[R^{\cdot}] / dt &= 2w_u - k_x[R^{\cdot}][X^{\cdot}] - \\ &- k_y[R^{\cdot}][RX] - 2k_0[R^{\cdot}]^2 = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $w_u = k_{\text{расп}}f[I]$. Будем рассматривать случай, когда в начальный момент времени весь катализатор находится в активной форме X^{\cdot} . Рассматриваемые в работах [1 - 4] катализаторы имеют как правило очень высокую константу скорости взаимодействия с макрорадикалом (порядка $10^5 - 10^7$ л моль s^{-1}) и в начальный момент времени реакцией квадратичного обрыва цепи можно пренебречь. Используем уравнение материального баланса по катализатору в отсутствие побочных процессов

$$[X^{\cdot}]_0 = [X^{\cdot}] + [RX]. \quad (3)$$

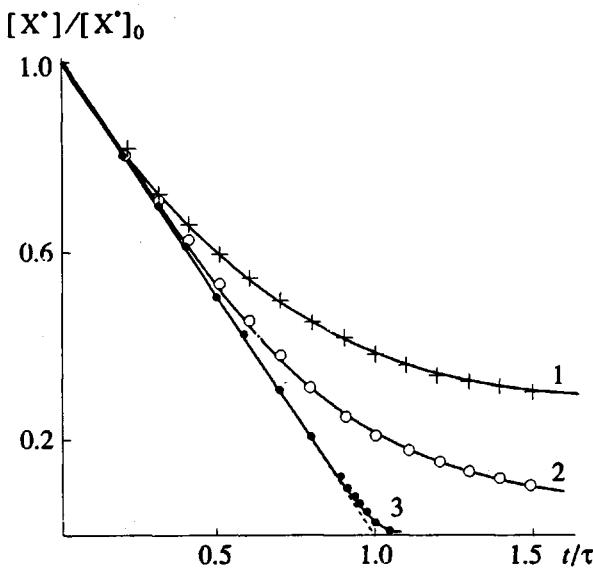


Рис. 1. Зависимость расхода ингибитора от безразмерного времени при $k_y/k_x = 0.3$ (1); 0.1 (2); 0.01 (3).

Здесь $[X^*]_0$ – начальная концентрация катализатора (при $t = 0$), и получим из уравнения (2) выражение для текущей концентрации макрорадикалов

$$[R^*] = 2w_n / ((k_x - k_y)[X^*] + k_y[X^*]_0).$$

Подстановка данного соотношения в формулу (1) дает уравнение для скорости расхода катализатора

$-d[X^*]/dt = 2w_n(a[X^*] - k_y[X^*]_0)/(b[X^*] + k_y[X^*]_0)$, где $a = k_x + k_y$; $b = k_x - k_y$. Интегрирование этого выражения при начальных условиях $[X^*] = [X^*]_0$ при $t = 0$ и в предположении о постоянной скорости инициирования дает уравнение для расхода ингибитора в период индукции

$$(2k_xk_y/a^2) \ln(1 - (a/k_x)(1 - [X^*]/[X^*]_0)) - (b/a)(1 - [X^*]/[X^*]_0) = -t/\tau \quad (4)$$

($\tau = 2w_n/[X^*]$). В качестве первого приближения, справедливого при $(a/k_x)(1 - [X^*]/[X^*]_0) \ll 1$, можно записать

$$[X^*] = [X^*]_0 - w_n t, \quad (5)$$

а при достаточно большом времени процесса концентрация $[X^*]$ стремится к пределу $[X^*]_p$,

$$[X^*]_p = [X^*]_0 k_y / (k_x + k_y). \quad (6)$$

Кинетические кривые расхода катализатора при выходе на предел приведены на рис. 1. Когда реализуется типичная ситуация $k_x \gg k_y$, катализатор расходуется почти весь со скоростью инициирования за время, практически равное τ . При соизмеримых k_x и k_y начальная скорость расхода ингибитора та же, но выход на квазистационар по $[X^*]$ осуществляется быстрее, чем за τ . Если

удается показать, например методом ЭПР или UV-VIS-спектроскопии, что ингибитор не полностью расходуется в периоде индукции, и после этого периода наблюдается вторичное ингибирование, есть основание предполагать каталитический механизм обрыва цепи. Однако и в таком случае кинетические закономерности не могут служить однозначным признаком катализа.

Сокращение периода индукции может быть связано с регенерацией активного центра. Частным случаем этого процесса является распад аддукта RX при обратимом ингибировании [7]



При этом ингибитор также расходуется не до конца и сокращается τ . Но в последнем случае $[X^*]_p$ зависит от скорости инициирования [8]

$$[X^*]_p = [X^*]_0 / (1 + K(w_n/k_0)^{0.5}), \quad (7)$$

где $K = k_x/k_{-x}$, а при каталитическом ингибировании согласно уравнению (6), $[X^*]$ не зависит от w_n . Поэтому если $[X^*]_p$ удается измерить, то зависимость (или независимость) данной величины от w_n может быть критерием для идентификации механизма. Далее, при обратимом ингибировании без побочных процессов не должно быть вторичного ингибирования.

Однако, если равновесие существенно сдвинуто в сторону образования RX, по кривым расхода ингибитора в период индукции не всегда можно решить, имеем мы дело с обычным, обратимым или каталитическим ингибитором.

Рассмотрим далее кинетические закономерности полимеризации в периоде индукции. Если квадратичным обрывом цепи и расходом инициатора можно в это время пренебречь, то для обычного ингибитора нормированная скорость полимеризации $v = -(1/[M])(d[M]/dt)$ описывается уравнением [7]

$$1/v = C_x(\tau - t),$$

где $C_x = k_x/k_p$. При каталитическом ингибировании

$$v = 2w_n k_p / (k_x [X^*] + k_y [RX]),$$

в котором $[X^*]$ и $[RX]$ определяются уравнением (4) и материальным балансом (3). В приближении $k_x \gg k_y$ данное уравнение приводит к виду

$$1/v = C_x(\tau - t) + C_y t,$$

где $C_y = k_y/k_p$. При обратимом же ингибировании [6]

$$1/v = C_x(\tau - t) / (1 + k_{-x} t).$$

Различить эти случаи можно, если удается измерить скорости полимеризации в период индукции и построить анаморфозы $v(t - \tau) - t$. При обычном ингибировании анаморфоза параллельна оси ординат, при обратимом ингибировании имеет положительный, а при каталитическом – отрицательный наклон. Однако при $C_x \gg C_y$ ($k_x \gg k_y$), что типично для известных случаев каталитического ингибирования [1 - 4], различия каталитического и обычного ингибирования становятся

пренебрежимо малыми. Таким образом, и кинетика полимеризации в период индукции не всегда позволяет достоверно отличить каталитическое и обычное ингибирование.

Рассмотрим теперь кинетические закономерности полимеризации после окончания периода индукции. Как при обычном, так и при обратимом ингибировании скорость полимеризации после окончания периода индукции должна выходить на уровень, соответствующий неингибированному процессу. Если же величина v после окончания периода индукции меньше чем у неингибированного процесса, то очевидно протекание вторичного ингибирования. Нередко это вторичное ингибирование обусловлено тривиальной причиной, например наличием слабо ингибирующих фрагментов в молекуле "сильного" ингибитора. В частности, есть данные, что вторичное ингибирование в случае дифенилпикрилгидразила обусловлено наличием нитрогрупп [9]. Следовательно, необходимы кинетические тесты, позволяющие различить обычное и каталитическое вторичное ингибирование.

Следует особо подчеркнуть, что приведенные ниже кинетические тесты относятся к случаю, когда квадратичный обрыв цепи при вторичном ингибировании полностью подавлен. Достаточным условием для этого является соотношение $\gamma \leq 0.3$ [9], где γ – коэффициент замедления, т.е. отношение скоростей ингибированной и неингибированной полимеризации. Если квадратичный обрыв цепи подавлен не полностью, могут возникнуть осложнения, которые мы рассмотрим ниже, при обсуждении результатов математического эксперимента.

Если скорость полимеризации после периода индукции удовлетворяет условию $\gamma < 0.3$, и ингибитор Y расходуется, то при $f[I] \gg [Y]$ скорость полимеризации всегда растет по ходу процесса (исключение составляет случай "слабого" ингибитора с интенсивной регенерацией цепи на радикале ингибитора). В случае же каталитического ингибитора, который не расходуется, величина v при неизменной скорости инициирования должна быть постоянной. В реальных же системах v монотонно падает из-за расхода инициатора.

Можно предложить следующий алгоритм кинетического исследования. В момент времени после окончания периода индукции с достаточно высокой точностью можно полагать, что концентрация вторичного ингибитора $[Y] = [X^\cdot]_0$ как для обычного, так и для каталитического процесса, так как при $C_y \ll C_x$ расходом вторичного ингибитора можно пренебречь. Для этого момента применим весь аппарат определения кинетических параметров ингибированной полимеризации, предложенный в работах [8, 9]. Для расчета необходимо определить коэффициент замедления

$$\gamma = (v^*/([I]^*)^{0.5})/(v_0/[I]_0^{0.5}),$$

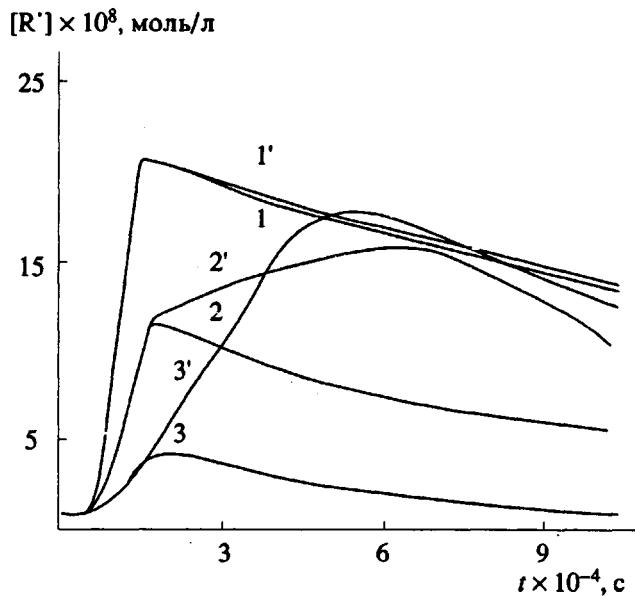


Рис. 2. Результаты математического моделирования процесса каталитического (1, 2, 3) и обычного (1', 2', 3') вторичного ингибирования при следующих значениях элементарных констант: $k_1 = 10^{-5}$; $k_2 = 750$; $k_3 = 10^5$; $k_4 = 100$ (1, 1'); 3000 (2, 2'); 10000 (3, 3'); $k_4' = 10^7$; $k_5 = 10^7$. $[I] = 10^{-2}$ моль/л; $[M] = 10$ моль/л; $[X] = 10^{-3}$ моль/л.

где верхний индекс * относится к ингибированной полимеризации в момент окончания периода индукции (концентрация $[I]^*$ учитывает также расход инициатора в течение периода индукции: $[I]^* = [I] \exp(-k_{\text{расп}} t)$), а нижний индекс 0 относится к полимеризации без ингибитора при $t = 0$.

При достижении условия полного ингибирования можно перейти к анализу кинетической кривой. Если же $\gamma > 0.3$, то следует увеличить концентрацию ингибитора. Чтобы чрезмерно не затягивать эксперимент, можно одновременно увеличить концентрацию инициатора, соблюдая соотношение $[I]/[X^\cdot] = \text{const}$, до тех пор, пока вторичный процесс не будет полностью ингибированным. Результаты опытов можно использовать для определения кинетических характеристик вторичного ингибирования. При этом можно воспользоваться стандартной программой определения параметров ингибирования [9]. Для каталитического ингибитора будет определена величина эффективной константы $k^* = 1/(1/k_x + 1/k_y)$.

В условиях полного ингибирования каталитический процесс легко отличить от тривиального ингибирования. В первом случае скорость полимеризации остается неизменной или падает из-за расхода инициатора, а во втором – растет по ходу процесса. Сказанное выше иллюстрирует рис. 2, где представлены результаты математического

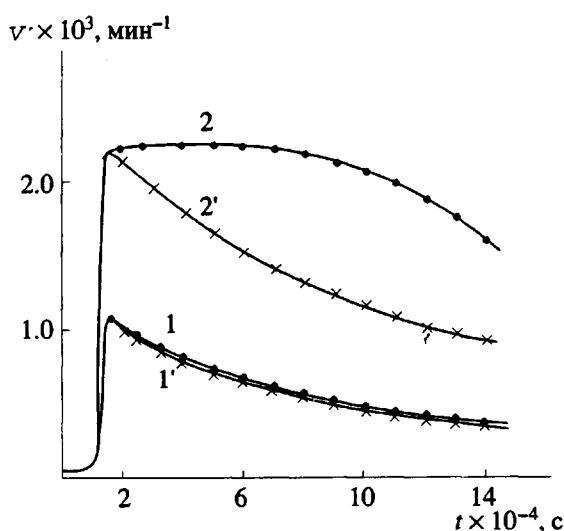


Рис. 3. Теоретические кривые полимеризации по схеме катализитического (1', 2') и обычного (1, 2) вторичного ингибиования при соотношении $[X] : [I] = \text{const}$, $k_4 = 100$ (л/моль с); $[M] = 10$ моль/л; 1, 1': $[I] = 10^{-2}$ моль/л; $[X] = 10^{-3}$ моль/л; 2, 2': $[I] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л; $[X] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л.

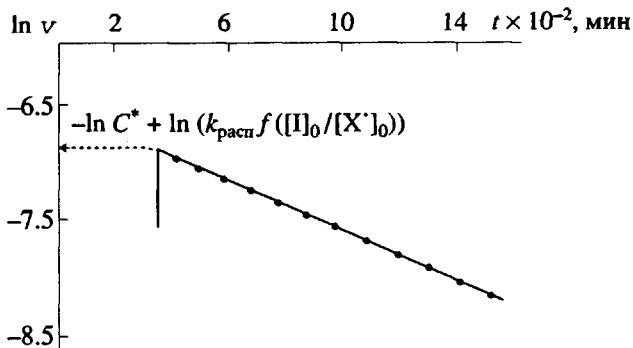
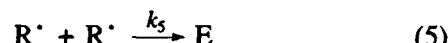
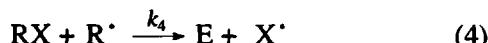
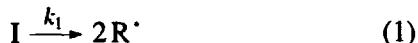


Рис. 4. Определение соотношения констант k^*/k_p из анаморфозы $\ln v - t$. Для расчета взята кривая 1' (рис. 3).

моделирования процесса катализитического ингибирования по схеме:



и обычного вторичного ингибиования по схеме:



Пары кинетических кривых приведены при равных константах скорости вторичного ингибиования и равных концентрациях ингибитора. Можно видеть, что при больших величинах k_y достигается режим полного ингибиования и случаи катализитического и обычного ингибиования хорошо различимы. Если полимеризация не полностью ингибирана, кинетические кривые обычного и катализитического процесса могут быть неразличимы. Но если увеличить концентрацию ингибитора или соотношение $[X'] : [I]$, то и при сравнительно небольших k_y катализитический и обычный процессы хорошо различимы, как это показано на рис. 3.

Есть еще одна причина, по которой при кинетических исследованиях следует добиваться режима полного ингибиования. Большинство виниловых мономеров полимеризуются с автоускорением. Поэтому если квадратичный обрыв цепи не полностью подавлен вторичным ингибиением, то ускорение полимеризации за счет гель-эффекта может имитировать возрастание скорости из-за расхода ингибитора.

Для случая катализитического процесса без регенерации цепи на интермедиате катализа будет справедливо следующее уравнение для концентрации макрорадикалов:

$$d[R^\cdot]/dt = 2w_u - k_y[RX]_p[R^\cdot] - k_x[X^\cdot]_p[R^\cdot] = 0.$$

Подстановка в него выражений для предельных концентраций $[RX]_p$ и $[X^\cdot]_p$ из формул (3) и (6) дает уравнение для квазистационарной концентрации макрорадикалов

$$[R^\cdot] = w_u/k^*[X^\cdot]_0$$

и нормированной скорости полимеризации

$$v = (k_p/k^*)k_{\text{pacn}}f([I]_0/[X^\cdot]_0) \exp(-k_{\text{pacn}}t) \quad (8)$$

Можно построить логарифмическую анаморфозу этого уравнения

$$\ln v = -\ln(k^*/k_p) + \ln(k_{\text{pacn}}f[I]_0/[X^\cdot]_0) - k_{\text{pacn}}t \quad (9)$$

Наклон анаморфозы позволяет определить k_{pacn} , а отсечение в момент $t = \tau$ (т.е. в момент, когда устанавливается стационарный уровень $[X^\cdot]$ и $[RX]$) – рассчитать k^*/k_p . Пример такого расчета приведен на рис. 4.

Если по каким-либо причинам, например из-за низкой растворимости компонентов, режима полного ингибиования не удается достичь, может оказаться полезным определение стехиометрического коэффициента ингибиования. Этот прием не имеет указанных выше ограничений.

Одним из наиболее доказательных аргументов в пользу катализитического механизма ингибиования является высокая величина общего стехиометрического коэффициента ингибиования (μ). Определим данный параметр как отношение концентрации кинетических цепей, оборванных на ингибиторе [n] к концентрации введенного ингибитора

$$\mu = [n]/[X^\cdot]_0$$

Для вычисления [n] воспользуемся уравнением (2), переписав его в виде

$$d[R^\cdot]/dt = 2w_n \exp(-k_{\text{расп}} t) - w_x - 2k_0 [R^\cdot]^2 = 0,$$

где w_x – сумма скоростей реакций обрыва цепи с участием ингибитора или его производных. По-

скольку $[n] = \int_0^t w_x dt$, справедливо

$$[n] = 2f[I]_0 (1 - \exp(-k_{\text{расп}} t)) - 2 \int_0^t k_0 [R^\cdot]^2 dt$$

Выразим концентрацию макрорадикалов через коэффициент замедления $\gamma = [R^\cdot]/(w_n/k_0)^{0.5}$ [7] и разделим обе части уравнения на $[X^\cdot]_0$

$$\begin{aligned} \mu = & (2w_n / ([X^\cdot]_0 k_{\text{расп}})) (1 - \exp(-k_{\text{расп}} t)) - \\ & - (2w_n / [X^\cdot]_0) \int_0^t \gamma^2(t) dt \end{aligned} \quad (10)$$

Теперь в уравнение (10) входят только экспериментально определяемые величины. Осталось выяснить, как определить время t , входящее в предел ингибиования. Если скорость вторично ингибиированной полимеризации на всем протяжении процесса меньше начальной скорости неингибиированного процесса, то t – время полного завершения полимеризации. Если же скорость полимеризации по ходу процесса растет (это может быть как вследствие неполноты подавленного гель-эффекта, так и в результате расхода ингибитора), то разумно ограничить время t моментом, когда текущая скорость ингибиированной полимеризации станет равной начальной в процессе без ингибитора [4].

Известно, что для стабильных свободных радикалов $\mu = 1$, а для молекулярных ингибиторов максимальная величина $\mu = 2$. Если в молекуле ингибитора содержится более, чем один ингибирующий фрагмент, то эти величины следует умножить на число фрагментов z . Соответственно, при соотношении экспериментальных значе-

ний $\mu \gg 2z$ мы получаем убедительное доказательство в пользу катализитического механизма процесса. Однако, если получено обратное соотношение $\mu < 2z$, то оно не может рассматриваться как аргумент, полностью отвергающий катализитический механизм. Возможна ситуация (слабый вторичный ингибитор в достаточно большой концентрации), когда время завершения полимеризации будет меньше, чем время катализитического цикла.

При определении величины μ следует иметь в виду, что приведенное выше уравнение (10) получено в предположении, что полимеризация имеет первый порядок по мономеру по ходу процесса. Это предположение вводится неявно при использовании нормированной скорости полимеризации v . В некоторых случаях, по причинам не вполне ясным, эффективный порядок по мономеру может отличаться от единицы. Очевидно, что при таком механизме полимеризации v может расти или падать по ходу процесса по причинам, не относящимся к ингибиованию (из-за неправильной нормировки, не учитывающей правильно влияние расхода мономера). Определение порядка по мономеру в свою очередь может быть затруднено в отсутствии ингибитора из-за гель-эффекта.

Таким образом, при ингибиованной полимеризации доказательство катализитической природы вторичного ингибиования может быть получено лишь по совокупности перечисленных выше кинетических исследований, да и то не во всех случаях. Серьезные трудности возникают при изучении слабых ингибиторов. Надежные доказательства катализитического механизма можно получить лишь в результате специального и достаточно трудоемкого кинетического эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кармилова Л.В., Пономарев Г.В., Смирнов Б.Р., Бельговский И.М. // Успехи химии. 1983. Т. 53. № 2. С. 223.
2. Оганова А.Г., Смирнов Б.Р., Иоффе Н.Т., Ким И.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984. № 6. С. 1258.
3. Пущаева Л.М., Смирнов Б.Р. // Тез докл. IV Всесоюз. конф. по химии и применению порфиринов. Ереван, 1984. С. 158.
4. Смирнов Б.Р., Пущаева Л.М., Плотников В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2378.
5. Лагунов В.М., Голиков И.В., Смирнов Б.Р., Королов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1442.
6. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
7. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 793.
8. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.
9. Смирнов Б.Р., Карапетян З.А. // Карбоцепные соединения. М.: Наука, 1977. С. 10.

Kinetics of Catalytically Inhibited Radical Polymerization

B. R. Smirnov, and A. A. Il'in

Yaroslavl' Polytechnical Institute, Moskovskii Prospekt 88, Yaroslavl', 150053 Russia

Abstract – Kinetic calculations of inhibited radical polymerization are given on the assumption that the product of interaction between a macroradical and inhibitor can react with the second radical with subsequent regeneration of the initial inhibitor. This cycle catalyzes chain termination. The kinetic parameters by which catalytical inhibition can be differentiated from a common secondary inhibition by the product of interaction between the inhibitor and the macroradical were established: after the elapse of the induction period, the polymerization rate does not increase but rather remains constant or decreases due to the consumption of the initiator; the stoichiometric coefficient of secondary inhibition can be much greater than unity. The equations by which the kinetic constants of the catalytic process can be calculated from the results of the experiment are given.