

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 1995, том 37, № 5, с. 741 - 745

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(127+515+64)

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ¹

© 1995 г. Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, С. Д. Зайцев

Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 05.05.94 г.

Изучены кинетические закономерности сополимеризации винилацетата с N-винилпирролидоном в условиях избирательной сорбции мономеров и проверена применимость основных кинетических уравнений для скорости сополимеризации. Экспериментальные данные лучше всего описываются в рамках уравнения Мелвилла для скорости сополимеризации. Показано, что в условиях избирательной сорбции мономеров, состав и микроструктура сополимера, скорость сополимеризации могут быть описаны существующими уравнениями с использованием задаваемых величин отношения $[M_1^0] / [M_2^0]$ и эффективных величин r_1 и r_2 , отвечающих условиям эксперимента.

К настоящему времени в области кинетики радикальной сополимеризации практически единственным открытый вопросом остается описание скорости процесса. На протяжении многих лет главным предметом дискуссий вокруг уравнений скорости является механизм обрыва [1 - 5], а в последние годы подвергается ревизии и стадия роста цепи [3, 4].

Было предложено несколько уравнений, описывающих скорость сополимеризации исходя из модели Майо-Льюиса.

Первой попыткой неэмпирического количественного описания скорости сополимеризации явилось уравнение Мелвилла-Уоллинга [5]

$$v_n = \{ (r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2) \times \\ \times v_n^{0.5} \} / \{ [(\delta_1 r_1)^2 [M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 \times \\ \times [M_1] [M_2] + (\delta_2 r_2)^2 [M_2]^2]^{0.5} \}, \quad (1)$$

$$\Phi = k_{o,12} / (k_{o,11} k_{o,22})^{0.5}, \quad (2)$$

$$\delta_1 = k_{o,11}^{0.5} / k_{11}, \quad \delta_2 = k_{o,22}^{0.5} / k_{22}, \quad (3)$$

где r_1, r_2 – относительные активности; $[M_1], [M_2]$ – концентрации мономеров в зоне реакции; v_n – скорости инициирования; $k_{o,12}, k_{o,11}, k_{o,22}$ – константы скорости перекрестного и симметричного обрыва.

Предполагается, что обрыв цепи контролируется химическим взаимодействием макрорадикалов.

Основываясь на кинетической схеме, учитывающей различие в скорости инициирования для сомономеров и предполагающей независимость константы скорости обрыва от природы активного центра, Абкин предложил уравнение [6]

$$v_n = \left(\frac{\lambda_n [M_1]^2 + [M_2]^2}{[M]^4} \right)^{0.5} v_1 v_2 \times \\ \times \frac{r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2}{v_1 r_2 [M_2] + \lambda_n^{0.5} v_2 r_1 [M_1]}. \quad (4)$$

Здесь λ_n – отношение констант скорости инициирования для мономеров M_1 и M_2 ; v_1 и v_2 – скорости их гомополимеризации; $[M]$ – суммарная концентрация мономеров.

Уравнение скорости, базирующееся на диффузионном механизме обрыва цепей, было разработано Атертоном и Нортоном [7]

$$v_n = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2) v_n^{0.5}}{k_o^{0.5} (r_1 [M_1] / k_{11} + r_2 [M_2] / k_{22})}, \quad (5)$$

где k_o – константа скорости обрыва диффузионно-контролируемого процесса. Обычно она

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425).

Значения эффективных относительных констант сополимеризации ВА и ВП (блочная полимеризация, 343 К, конверсия 5%)

[ДАК], моль/л	[C ₁₂ H ₂₅ SH], моль/л	r ₁	r ₂
1 × 10 ⁻³	—	0.15	4.87
5 × 10 ⁻³	—	0.31	2.56
5 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻²	0.37	0.76
1 × 10 ⁻¹	—	0.26	0.65
		0.31*	3.05*

* Расчет по схеме Q-e.

рассчитывается по формуле

$$k_o = k_{o,11}m_1 + k_{o,22}m_2 \quad (6)$$

(m₁ и m₂ – молярные доли мономеров M₁ и M₂ в сополимере).

Предложено и другое уравнение для расчета k_o [8].

$$k_o = k_{o,11}m_1^2 + k_{o,22}m_2^2 + 2k_{o,12}m_1m_2, \quad (7)$$

Здесь k_{o,12} = (k_{o,11}k_{o,22})^{0.5}.

Дальнейшее развитие теория диффузионного обрыва в сополимеризации получила в работах Руссо и Мунари [9], которые предположили, что скорость диффузии активных центров зависит от гибкости концевых участков цепей, определяемой двумя последними звеньями ("эффект предконцевого звена"). Экспериментальная проверка уравнения Руссо–Мунари сегодня затруднена из-за отсутствия соответствующего набора констант гомополимеризации.

Наиболее популярными при исследовании скорости сополимеризации остаются уравнения Мелвилла, Норта и Абкина [1 - 7].

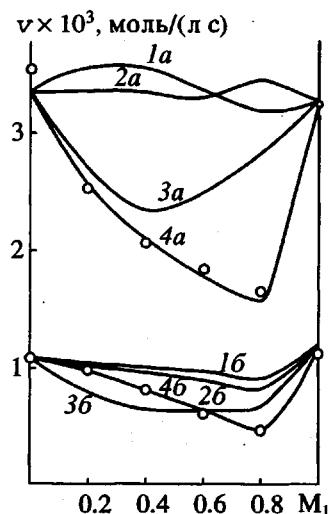


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ВА (M₁) с ВП (M₂) от состава мономерной смеси, рассчитанная на основании уравнений Норта (1a, 16), Каминского (2a, 26), Абкина (3a, 36), Мелвилла (4a, 46), φ = 9; точки – эксперимент при 343 К; а – [ДАК] = 1 × 10⁻² моль/л (r₁ = 0.31, r₂ = 1.95); б – [ДАК] = 1 × 10⁻³ моль/л (r₁ = 0.15, r₂ = 4.87).

Очередная проблема количественного описания скорости сополимеризации возникла с обнаруженным недавно влиянием на состав сополимера избирательной сорбции мономеров, что приводит к множественности значений r₁ и r₂ для одной и той же системы. О том, что данная проблема существенна, свидетельствуют, например, данные по r₁ и r₂, приведенные в таблице. В связи с этим возникает вопрос, какие из множеств значений r₁ и r₂ необходимо использовать в уравнении скорости сополимеризации.

В настоящей работе впервые приводятся результаты исследования скорости сополимеризации и анализа применимости основных уравнений скорости в условиях проявления избирательной сорбции мономеров.

Предметом исследования явилась система N-винилпирролидон (ВП)–винацетат (ВА), при сополимеризации которой наиболее ярко проявляются эффекты избирательной сорбции [10]. В частности, изменение концентрации инициатора, введение передатчика цепи (лаурилмеркаптана) приводят к значительному изменению эффективных констант сополимеризации (таблица).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Непосредственно перед полимеризацией мономеры сушили над СаН₂ и перегоняли: ВА – при атмосферном давлении, ВП – под вакуумом (p = 2 кПа) с добавлением толуилендиизоцианата для связывания примесей [11]. Чистоту мономеров определяли хроматографически; содержание основного вещества составляло 99.98 мас. % для ВА и 99.73 мас. % для ВП.

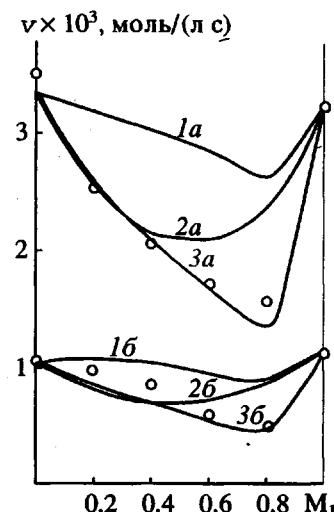


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ВА (M₁) с ВП (M₂) от состава мономерной смеси, рассчитанная на основании уравнений Норта (1a, 16), Абкина (2a, 26), Мелвилла (3a, 36), φ = 9; точки – эксперимент при 343 К; а – [ДАК] = 1 × 10⁻² моль/л; б – [ДАК] = 1 × 10⁻³ моль/л (r₁ = 0.31, r₂ = 3.05 – рассчитаны по схеме Q-e).

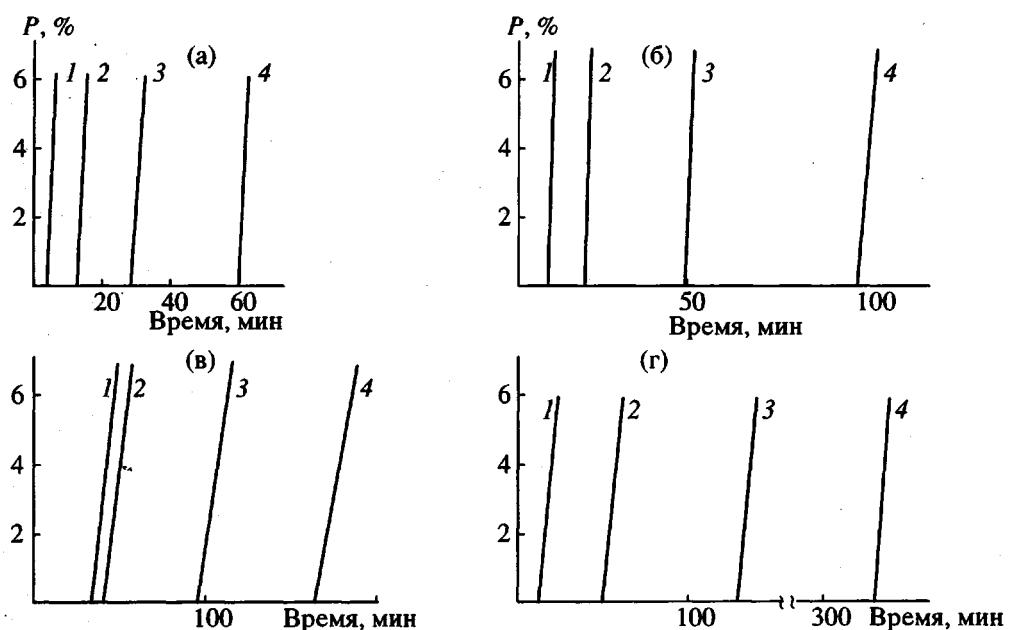


Рис. 3. Зависимость глубины превращения P от времени при полимеризации ВП (а, г) и ВА (б, в) в присутствии 2,2'-6,6'-тетраметилпиперидиноксила-1. а: 1 - 2×10^{-4} , 2 - 4×10^{-4} , 3 - 8×10^{-4} , 4 - 16×10^{-4} моль/л; б: 1 - 0.5×10^{-4} , 2 - 1×10^{-4} , 3 - 2×10^{-4} , 4 - 4×10^{-4} моль/л; в: 1 - 1×10^{-4} , 2 - 2×10^{-4} , 3 - 4×10^{-4} , 4 - 8×10^{-4} моль/л; г: 1 - 1×10^{-4} , 2 - 2×10^{-4} , 3 - 4×10^{-4} , 4 - 8×10^{-4} моль/л; 343 К; [ДАК] = 1×10^{-2} (а, б) и 1×10^{-3} моль/л (в, г).

Полимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах при 343 К. Мономерные смеси предварительно очищали от кислорода трехкратным перемораживанием под вакуумом. В качестве инициатора использовали ДАК.

Скорость инициирования определяли методом ингибирования.

Ингибитором служил 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксила-1. Интервал концентраций 1×10^{-4} - 16×10^{-4} моль/л.

Коэффициент контракции определяли гравиметрическим методом. Полимеризацию проводили до 7%-ной конверсии и прекращали охлаждением ампул жидким азотом. Полимер выделяли и очищали трехкратным переосаждением серным эфиром из изопропанола. Полимер сушили до постоянной массы в вакууме при 303 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное исследование зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси выполнено при двух концентрациях инициатора: 1×10^{-2} и 1×10^{-3} моль/л (рис. 1, 2). В таблице приведены значения r_1 и r_2 , отвечающие этим условиям синтеза. При проверке адекватности кинетических уравнений скорости экспериментальным данным использовали величины относительных активностей, соответствующие конкретным условиям эксперимента. В качестве альтернативы использовали также "истинные" значения констант сополимеризации (r_1^0 и r_2^0). При выборе последних учитывалось то обстоятельство, что зависимость

коэффициентов избирательной сорбции мономеров от ММ сополимеров, как правило, проходит через точку инверсии; другими словами, при определенной ММ (порядка 1×10^5) избирательная сорбция отсутствует. Исходя из этих соображений, для системы ВА-ВП в работе [10] найдено $r_1 = 0.15$, $r_2 = 4.87$; эти значения оказались близки к рассчитанным исходя из схемы Q-e Алфрея-Прайса.

Как видно из рис. 3, 4, зависимость скорости инициирования от состава мономерной смеси близка к линейной и с хорошим приближением может быть аппроксимирована уравнением

$$v_i = v_{i,1}M_1 + v_{i,2}M_2, \quad (8)$$

где M_1 и M_2 - молярные доли ВА и ВП в мономерной смеси соответственно, $v_{i,1} = 8.55 \times 10^{-8}$ моль/(л с), $v_{i,2} = 4.26 \times 10^{-8}$ моль/(л с) скорости инициирования при гомополимеризации ВА и ВП.

Величины констант скорости реакции роста и обрыва цепей для ВА и ВП были взяты из справочных данных [12]. При этом критерием отбора явилось совпадение рассчитанных и экспериментально найденных значений констант скорости гомополимеризации: $k_o = 2.50 \times 10^7$ л/моль с, $k_p = 0.92 \times 10^6 \exp[-4200/RT] = 1884$ л/моль с (ВА, 343 К); $k_o = 9.56 \times 10^7$ л/(моль с), $k_p = 1.87 \times 10^8 \exp[-7100/RT] = 5333$ л/(моль с) (ВП, 343 К).

Результаты расчетов зависимостей скоростей сополимеризации от состава мономерной смеси с использованием уравнений Мелвилла, Абкина и Норта и разных значений r_1 и r_2 приведены на рис. 1, 2, из которых видно, что уравнения Норта

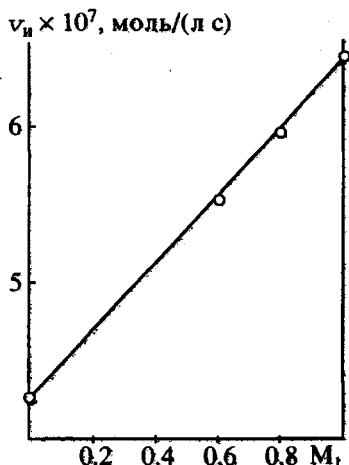


Рис. 4. Зависимость скорости инициирования при сополимеризации ВА (M_1) с ВП (M_2) от состава мономерной смеси при 343 К; $[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

и Абкина не описывают сополимеризацию ВА и ВП на при каких условиях.

Иная картина наблюдается при использовании уравнения Мелвилла. В этом случае при подстановке одной пары "истинных" значений относительных активностей также не удается описать скорость сополимеризации ВА и ВП в разных условиях. Однако при использовании двух пар относительных активностей, каждая из которых соответствует условиям проведения эксперимента, наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями. Существенно, что для разных условий найдено практически одинаковое значение $\varphi = 9$.

Тот факт, что экспериментальные данные по скорости сополимеризации наиболее удовлетворительно могут быть представлены в форме уравнения Мелвилла, не вызывает удивления, несмотря на то, что "химическая модель" обрыва является уже достаточно устаревшей. Все существующие уравнения скорости сополимеризации являются полуэмпирическими, так как они содержат корректирующие подгоночные параметры. Исключение составляет уравнение Норта в том случае, когда k_0 рассчитывается по аддитивной схеме, однако именно этот вариант не нашел экспериментального подтверждения. Следовательно, независимо от того, какие модели обрыва цепи заложены в то или иное уравнение, ни одному из них нельзя априори отдать предпочтение. Близкая точка зрения высказана в работе [2]. Таким образом, в формальной точке зрения применение уравнения Мелвилла представляется вполне допустимым, что и делалось разными авторами до настоящего времени [1 - 4]. Известно, что параметр φ возрастает с величиной $1/(r_1 r_2)$, т.е. с увеличением относительного вклада реакций перекрестного роста [1]. Этот факт может быть интерпретирован в рамках диффузионной модели реакции обрыва, в которой большое значение

придается подвижности цепи. В случае сополимеров гибкость цепи, как правило, возрастает с увеличением доли диад АВ, ВА [13]. Следовательно, чем больше k_0 , тем больше $1/(r_1 r_2)$ и φ , как это и вытекает из уравнения Мелвилла.

Из полученных результатов следует, что при описании скорости сополимеризации в условиях избирательной сорбции нужно пользоваться эффективными значениями величин относительных активностей мономеров, соответствующими условиям реакции. Этот вывод может быть расширен на состав и микроструктуру сополимера.

Рассмотрим сополимеризацию мономерной смеси состава, который характеризуется отношением $[M_1^0]/[M_2^0] = x^0$, "истинные" относительные активности мономеров r_1^0 и r_2^0 , эффективные r_1 и r_2 . В результате избирательной сорбции в зоне реакции роста отношение концентраций мономеров изменяется от x^0 до x , что может быть учтено коэффициентом γ , являющимся функцией коэффициента избирательной сорбции λ . Тогда

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} \gamma \quad (9)$$

и

$$y = \frac{r_1^0 x^0 \gamma + 1}{r_2^0 / x^0 \gamma + 1} = \frac{r_1^0 x^0 + 1}{r_2^0 / x^0 + 1}, \quad (10)$$

где $y = [M_1]/[M_2]$ – состав сополимера, $r_1 = r_1^0 \gamma$ и $r_2 = r_2^0 / \gamma$ – экспериментально определяемые эффективные величины относительных активностей мономеров. Из рассмотренного следует, в частности, что $r_1 r_2 = r_1^0 r_2^0$, т.е. избирательная сорбция мономеров не должна влиять, по крайней мере существенно, на величину произведения относительных активностей мономеров. Этот вывод в целом подтверждается в результате анализа наших данных [10] по влиянию избирательной сорбции мономеров на величины r_1 и r_2 , но имеются и исключения.

Аналогично величина параметра Харвуда может быть вычислена с привлечением эффективных величин r_1 и r_2

$$R = \frac{200}{2 + r_1^0 \gamma x^0 + r_2^0 / x^0 \gamma} = \frac{200}{2 + r_1 x^0 + r_2 / x^0}. \quad (11)$$

В случае уравнения скорости сополимеризации Мелвилла в результате замены абсолютных концентраций на их отношение получаем

$$v_i = ([M_1][M_2])^{0.5} \times \\ \times \frac{(2 + r_1 x^0 + r_2 / x^0) v_i^{0.5}}{[(\delta_1 r_1)^2 x^0 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 + (\delta_2 r_2)^2 / x^0]^{0.5}}. \quad (12)$$

Произведение абсолютных концентраций

мономеров с учетом избирательной сорбции одного из них может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} [M_1][M_2] &= ([M_1^0] + \Delta[M]) \times \\ &\times ([M_2^0] - \Delta[M]) = [M_1^0][M_2^0] + \quad (13) \\ &+ \Delta[M][M_2^0] - \Delta[M][M_1^0] - \Delta[M]^2, \end{aligned}$$

где $[M_1^0]$, $[M_2^0]$ – задаваемые концентрации, $[M_1]$, $[M_2]$ – концентрации мономеров в зоне реакции роста и $|\Delta[M]| = -\Delta[M]$ в силу того, что $[M_1^0] + [M_2^0] = \text{const}$.

Так как $\Delta[M]^2 \ll [M_1^0][M_2^0]$, то первой величиной можно пренебречь. Проведенные нами расчеты, исходя из изменения состава сополимера, вызванного избирательной сорбцией мономеров, показывают, что связанный с этим ошибкой не превышает 5%. Тогда

$$\begin{aligned} [M_1][M_2] &= [M_1^0][M_2^0] + \quad (14) \\ &+ \Delta[M]([M_1^0] - [M_2^0]) \end{aligned}$$

и

$$[M_1][M_2] = [M_1^0][M_2^0] \quad (15)$$

строго при $[M_1^0] \approx [M_2^0]$ и приближенно при соизмеримых величинах $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$.

Таким образом, мы приходим к важному выводу, что в условиях избирательной сорбции мономеров на начальной стадии сополимеризации состав, микроструктура сополимера и скорость сополимеризации можно описывать известными уравнениями, в частности на основе схемы Майо–Льюиса, с использованием задаваемых начальных величин концентраций мономеров в отношении $[M_1^0]/[M_2^0]$ и эффективных значений относительных активностей, соответствующих условиям сополимеризации. Наиболее существенными из них являются условия, определяющие MM сополимера. Эффективные величины относительных активностей включают две составляющие – истинные значения, определяемые химическим строением мономеров, и множитель γ , учитывающий изменение отношения концентраций мономеров в результате избирательной сорбции одного из них.

Следует иметь в виду, что величина коэффициента γ в приведенных выше уравнениях является усредненной, и прежде всего потому, что коэф-

фициент избирательной сорбции зависит от длины растущей цепи. Поскольку в каждый момент сополимеризации в системе находятся цепи разной длины, коэффициент γ или экспериментально определяемый λ являются усредненными по всем фракциям. Это усреднение производится автоматически при определении эффективных величин относительных активностей по данным о среднем составе сополимера начальной конверсии, который, как нами показано ранее [14], является композиционно неоднородным как раз в силу зависимости λ от MM. Далее величина коэффициента γ , по-видимому, в определенной степени зависит от состава мономерной смеси. Однако в данном случае также имеет место автоматическое усреднение по γ , так как эффективные величины относительных активностей определяются в широком интервале составов мономерных смесей.

Авторы выражают благодарность Т.Г. Свешниковской за участие в эксперименте по получению кривых состава сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittmer P. // Makromol. Chem. Suppl. 1979. B. 3. P. 129.
2. Prochazka O., Kratochvil P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3269.
3. O'Driscoll K.F., Mahabadi H.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 869.
4. Fukuda T., Yung-Dae Ma, Inaga Ki H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 17.
5. Walling C. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 6. P. 1930.
6. Абкин А.Д. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1951.
7. Atherton J.N., North A.M. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. № 10. P. 2049.
8. Rudin A., Chiang S.S.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2235.
9. Russo S., Munari S. // J. Macromol. Sci. A. 1968. V. 2. № 7. P. 1321.
10. Semchikov Yu.D., Slavnitskaya N.N., Smirnova L.A., Sherstyanyukh V.I., Sveshnikova T.G. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 889.
11. Кириш Ю.Э., Карапутадзе Т.М., Шумский В.И. // Хим.-фармацевт. журн. 1980. Т. 14. № 1. С. 79.
12. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
13. Podesva T., Bohdanetsky M., Kratochvil P., Samay G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 1521.
14. Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2625.

Kinetics of Radical Copolymerization under Conditions of the Selective Sorption of Monomers

Yu. D. Semchikov, L. A. Smirnova, and S. D. Zaitsev

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University

pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Kinetic mechanisms of the copolymerization of vinyl acetate with N-vinylpyrrolidone under conditions of the selective sorption of monomers is studied, and the applicability of the main kinetic equations for the rate of copolymerization is verified. Experimental data are fitted best by the Melville equation for the rate of copolymerization. It is shown that, under conditions of the selective sorption of monomers, the composition and microstructure of the copolymer and the rate of copolymerization can be described by existing equations with specified values of the ratio $[M_1^0]/[M_2^0]$ and the effective quantities r_1 and r_2 corresponding to experimental conditions.