

УДК 541(64+515):542.952

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БОДЕНШТЕЙНА ДЛЯ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2000 г. В. А. Волошинец

*Государственный университет "Львівська політехніка"
290613, Львов, ул. С.Бандери, 12*

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

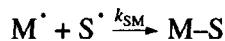
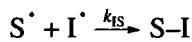
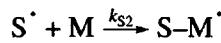
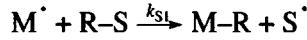
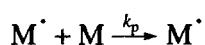
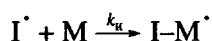
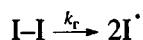
Принята в печать 08.09.99 г.

На основе анализа процессов, происходящих при радикальной полимеризации в присутствии добавок, с использованием метода стационарных концентраций Боденштейна показано, что в общем виде вывести уравнение для скорости полимеризации невозможно. При упрощенном представлении схемы реакции получено уравнение для скорости полимеризации по мономеру. Проведен анализ этого уравнения на основе экспериментальных данных по полимеризации метилметакрилата в присутствии симметричных тиоэфиров. Анализ процессов, происходящих при блочной радикальной полимеризации виниловых мономеров, приводит к уравнению для скорости полимеризации, которое отличается от классического. Показано, что классическое уравнение скорости полимеризации является частным случаем полученного уравнения.

Радикальная полимеризация виниловых мономеров протекает, как известно, с участием высокоактивных промежуточных частиц [1]. Для описания кинетической картины таких процессов используют метод стационарных концентраций Боденштейна, который предполагает протекание реакции в стационарном режиме с постоянной концентрацией промежуточных частиц.

Цель настоящей работы – анализ радикальной полимеризации виниловых мономеров и блочной радикальной полимеризации на основе метода стационарных концентраций Боденштейна.

При проведении радикальной полимеризации в присутствии веществ, способных тем или иным образом реагировать с радикалами (добавки, растворители и т.п.), механизм процесса можно представить следующим образом:



Выражение для общей скорости полимеризации в этом случае имеет вид

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_u[I^\cdot][M] - k_p[M^\cdot][M] - k_{S2}[S^\cdot][M] \quad (1)$$

При условии, что активности указанных радикалов $I-M^\cdot$, $M-M^\cdot$, $S-M^\cdot$ равны, записываем уравнения для скорости реакций промежуточных радикалов и, согласно методу Боденштейна, приравниваем их нулю.

$$\begin{aligned} \frac{d[M^\cdot]}{dt} &= k_u[I^\cdot][M] + k_p[M^\cdot][M] + k_{S2}[S^\cdot][M] - \\ &- k_{S1}[M^\cdot][RS] - k_{SM}[M^\cdot][S^\cdot] - k_o[M^\cdot]^2 = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[I^{\cdot}]}{dt} = k_r[I] - k_u[I^{\cdot}][M] - k_{IS}[I^{\cdot}][S^{\cdot}] = 0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[S^{\cdot}]}{dt} &= k_{S1}[M^{\cdot}][RS] - k_{S2}[S^{\cdot}][M] - \\ &- k_{IS}[I^{\cdot}][S^{\cdot}] - k_{SM}[M^{\cdot}][S^{\cdot}] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

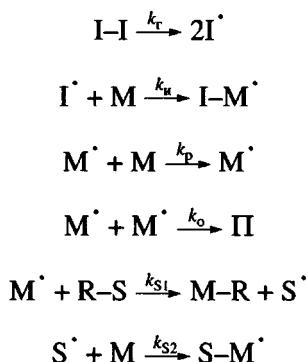
Из полученной системы уравнений необходимо выразить концентрации радикалов для подстановки в уравнение (1). При этом в самом общем случае получается уравнение пятой степени относительно $[S^{\cdot}]$, а, как известно, уравнения пятой степени и выше в общем виде разрешены быть не могут [2].

При небольших значениях k_{S1} , а также при низких концентрациях добавок реакцией взаимодействия радикалов I^{\cdot} и S^{\cdot} можно пренебречь. В связи с распадом инициатора по ходу полимеризации его концентрация и соответственно $[I^{\cdot}]$ будут уменьшаться, и реакцией взаимодействия радикалов I^{\cdot} и S^{\cdot} с ростом конверсии можно пренебречь в любом случае.

При неизменности общей скорости полимеризации в присутствии добавок скорость реинициирования равна скорости инициирования полимеризации.

Поскольку концентрация мономера практически во всем диапазоне конверсий намного больше концентрации растущих макромолекулярных радикалов, в основном осуществляется взаимодействие вторичного радикала S^{\cdot} с мономером, и последней реакцией также можно пренебречь.

С учетом сказанного выше схема полимеризации будет иметь вид



В этом случае скорость полимеризации по мономеру соответствует соотношению (1).

Для изменения концентрации промежуточных частиц, согласно методу Боденштейна, в условиях стационарности уравнения запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[M^{\cdot}]}{dt} &= k_u[I^{\cdot}][M] + k_p[M^{\cdot}][M] + \\ &+ k_{S2}[S^{\cdot}][M] - k_{S1}[M^{\cdot}][RS] - k_o[M^{\cdot}]^2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{d[I^{\cdot}]}{dt} = k_r[I] - k_u[I^{\cdot}][M] \quad (6)$$

$$\frac{d[S^{\cdot}]}{dt} = k_{S1}[M^{\cdot}][RS] - k_{S2}[S^{\cdot}][M], \quad (7)$$

откуда записываем выражения для концентрации промежуточных частиц

$$[S^{\cdot}] = \frac{k_{S1}[M^{\cdot}][RS]}{k_{S2}[M]} \quad (8)$$

$$[I^{\cdot}] = \frac{k_r[I]}{k_u[M]} \quad (9)$$

Соотношение (5) представляет собой уравнение второй степени относительно $[M^{\cdot}]$

$$k_o[M^{\cdot}]^2 - [M^{\cdot}]k_p[M] - k_r[I] = 0 \quad (10)$$

Запишем корни полученного выражения

$$[M^{\cdot}] = \frac{(k_p[M] \pm \sqrt{k_p^2[M]^2 + 4k_r[I]k_o})}{2k_o} \quad (11)$$

Подставляя это выражение в формулу (8), получаем алгебраическое уравнение для концентрации промежуточных частиц S^{\cdot}

$$[S^{\cdot}] = \frac{k_{S1}(k_p[M] \pm \sqrt{k_p^2[M]^2 + 4k_r[I]k_o})[RS]}{2k_o k_{S2}[M]} \quad (12)$$

Скорость полимеризации после подстановки полученных уравнений в выражение (1) запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= -k_r[I] - \\ &- \frac{k_p[M] \pm \sqrt{k_p^2[M]^2 - 4k_r[I]k_o}}{2k_o} (k_p[M] + k_{S1}[RS]) \end{aligned} \quad (13)$$

Анализ последнего выражения указывает на прямую зависимость скорости от концентрации добавки: скорость реакции линейно уменьшается с ростом концентрации добавки (либо растворителя).

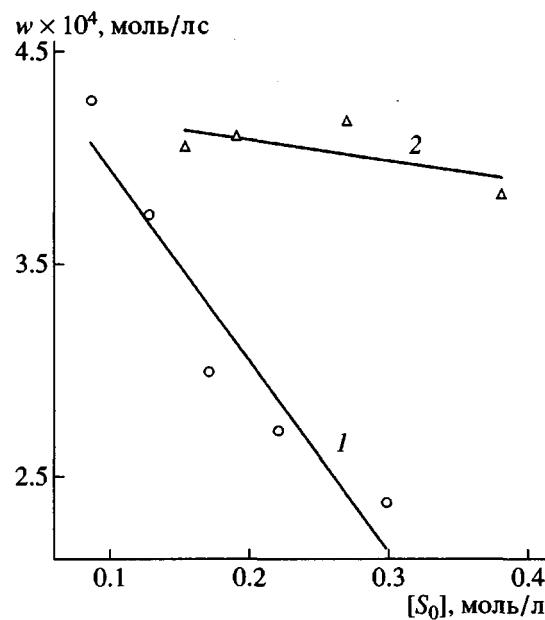


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации дифенилтиолсульфоната (1) и дитолилтиолсульфоната (2).

Проведенные исследования по влиянию симметричных тиоэфиров на параметры полимеризации MMA при конверсиях до 10% подтверждают (в случае дифенилтиолсульфоната) линейную зависимость скорости реакции от концентрации тиоэфира (рис. 1) [3].

При исследовании полимеризации MMA в присутствии динитрофенилтиолсульфоната скорость реакции не зависит от концентрации тиоэфира (рис. 1). Это обусловлено либо равенством нулю величины

$$k_p[M] \pm \sqrt{k_p^2[M]^2 + 4k_r[I]k_o} = 0, \quad (14)$$

либо нулевым порядком реакции по концентрации добавки.

Скорость полимеризации MMA в присутствии 1.52×10^{-1} – 3.8×10^{-1} моль/л дитолилтиолсульфоната практически линейно зависит от концентрации тиоэфира.

Следует отметить, что при учете всех реакций, происходящих в реакционной массе при полимеризации виниловых мономеров, возможно отклонение порядка реакции по концентрации добавки от единицы, и это может быть причиной отклонений скорости от линейной зависимости в области концентраций, меньших 1.52×10^{-1} моль/л, при

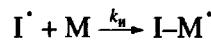
полимеризации MMA в присутствии дитолилтиолсульфоната.

При протекании блочной радикальной полимеризации происходят следующие химические превращения.

Распад инициатора



Инициирование полимеризации



Рост цепи



Обрыв цепи



В приведенной схеме упрощенно представлен процесс распада инициатора, не учитывающий обратимость реакции и эффект "клетки" [4].

Общая скорость реакции по мономеру в этом случае записывается так:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_u[I^\cdot][M] - k_p[M^\cdot][M] \quad (15)$$

Применение условия стационарности приводит к выражениям для концентрации промежуточных частиц

$$[I^\cdot] = \frac{k_r[I]}{k_u[M]} \quad (16)$$

$$[M^\cdot] = \frac{-k_p[M] \pm \sqrt{k_p^2[M]^2 + 4k_r k_o[I]}}{-2k_o} \quad (17)$$

Подстановка полученных выражений в исходное уравнение скорости полимеризации дает

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{2k_o}[M](-k_p[M] \pm \sqrt{k_p^2[M]^2 + 4k_r k_o[I]}) - k_r[I] \quad (18)$$

Исходя из предположения, что концентрация мономера при небольших конверсиях есть величина постоянная, реакционная способность радикала намного больше реакционной способности мономера, т.е.

$$\frac{d[M^\cdot]}{dt} = k_u[I^\cdot][M] - k_o[M^\cdot]^2 \quad (19)$$

Откуда, используя уравнение (16), согласно методу Боденштейна, получим

$$[\dot{M}] = \left(\frac{k_r}{k_o} [I] \right)^{0.5} \quad (20)$$

В этом случае уравнение для скорости полимеризации приобретает вид

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_r[I] + k_p \left(\frac{k_r}{k_o} [I] \right)^{0.5} [M] \quad (21)$$

В связи с тем, что реакция распада инициатора является реакцией первого порядка, и с течением времени концентрация инициатора значительно уменьшается, в условиях стационарного протекания процесса можем считать, что

$$[\dot{M}] > [I] \quad (22)$$

Уравнение для скорости полимеризации с учетом приведенного неравенства может быть записано

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [\dot{M}] [\dot{M}] \quad (23)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_r}{k_o} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [\dot{M}] \quad (24)$$

Классическое уравнение для скорости полимеризации выводится с учетом взаимодействия молекул мономера только с растущим полимерным радикалом [5, 6]

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [\dot{M}] [\dot{M}] \quad (25)$$

При этом принимают, что в условиях стационарности скорость образования радикалов (по реакции инициирования) и скорость их исчезновения (по реакции обрыва) равны, т.е.

$$k_i[I] = k_o [\dot{M}]^2 \quad (26)$$

Таким образом, уравнение (18), полученное при использовании метода стационарных концентраций Боденштейна, есть наиболее общее уравнение для скорости радикальной полимеризации виниловых мономеров при любой конверсии. Выражения (21) и (24) являются частным случаем указанного уравнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Бронштейн И.Н., Семенджев К.А. Справочник по математике. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит, 1954.
- Волошинец В.А., Чуйко Л.С., Билозор Т.К., Выблова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 417.
- Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
- Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.

Application of the Bodstein Standard Concentration Method to Analysis of the Radical Polymerization Kinetics

V. A. Voloshinets

Lvov State Polytechnical University,
ul. S. Bandery 12, Lvov, 290613 Ukraine

Abstract—The Bodstein standard concentration method is applied to the analysis of processes involved in the radical polymerization in the presence of additives. It is shown that no equation describing the polymerization rate can be derived in the general case. For a simplified reaction scheme, an equation relating the polymerization rate to the monomer concentration is derived and analyzed in comparison with experimental data for the polymerization of methyl methacrylate in the presence of symmetric thioesters. The analysis of processes involved in the bulk polymerization of vinyl monomers leads to an equation for the polymerization rate, which differs from that provided by the classical theory. It is shown that the classical relationship represents a particular variant of the proposed general equation for the polymerization rate.