

УДК 541.64.547.538.141

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ МОНОМЕРОВ ПО ТЕКУЩИМ КОНЦЕНТРАЦИЯМ МОНОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ<sup>1</sup>

© 2003 г. Н. А. Бичуч\*, А. С. Мальшев\*\*, А. Г. Кронман\*\*\*, М. О. Пастухов\*\*, Ю. Д. Семчиков\*\*, С. Д. Зайцев\*\*

\*Нижегородский научно-исследовательский институт радиотехники  
603009 Нижний Новгород, ул. Шапошникова, 5

\*\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

\*\*\*Открытое акционерное общество “Сибур-Нефтехим”  
603000 Дзержинск Нижегородской обл., пл. Дзержинского, 1

Поступила в редакцию 25.11.2002 г.

Принята в печать 20.01.2003 г.

Разработан численный метод определения относительных активностей мономеров по конверсионным зависимостям текущего состава мономерных смесей. При сополимеризации винилхлорида ( $M_1$ ) с метилметакрилатом ( $M_2$ ) значения  $r_1$  и  $r_2$ , рассчитанные по данным сополимеризации до малых и глубоких конверсий, отличаются незначительно. При сополимеризации винилацетата с N-винилпирролидоном, для которой характерны ярко выраженные эффекты избирательной сольватации макрорадикалов мономерами, эти значения заметно отличаются, что может быть связано с изменением коэффициента избирательной сольватации с увеличением конверсии.

Согласно модели сополимеризации, предполагающей избирательную сольватацию макромолекул радикалов роста мономерами или их избирательную адсорбцию на полимерной фазе [1–3], относительные активности мономеров зависят как от их строения, так и от коэффициентов избирательной сольватации (адсорбции). Так, например, при гомогенной сополимеризации

$$r_1 = r_1^0 \gamma, \quad r_2 = r_2^0 / \gamma, \quad \gamma = \frac{[M_1]/[M_2]}{[M_1^0]/[M_2^0]},$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – эффективные,  $r_1^0$  и  $r_2^0$  – истинные относительные активности мономеров;  $\gamma$  – коэффициент распределения, зависящий от коэффициента избирательной сольватации;  $[M_1^0]/[M_2^0]$  – среднее по объему отношение концентраций мономеров, равное исходному или задаваемому при сополи-

меризации до малых конверсий;  $[M_1]/[M_2]$  – эффективное отношение концентраций мономеров в зоне реакции роста.

Очевидно, что в общем случае коэффициенты избирательной сольватации и распределения могут зависеть от состава мономерной смеси и сополимера. Это в свою очередь приведет к аналогичной зависимости эффективных величин относительных активностей мономеров, в связи с чем в описанных выше условиях корректно определять значения последних можно лишь для узкого интервала состава мономерных смесей, в пределе – при сополимеризации мономерной смеси одного состава. Последнее возможно лишь при анализе конверсионной зависимости текущих составов мономерных смесей и(или) мгновенного сополимера. Цель настоящего исследования состоит в разработке метода определения относительных активностей мономеров по данным о конверсионной зависимости текущего состава мономерных смесей и его применении к сополимеризации до глубоких конверсий винилхлорида (ВХ) с ММА и винилацетата (ВА) с N-винилпирролидоном (ВП).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (проект 02.06.001) и гранта Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (грант Е00-5.0-246).

E-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru (Семчиков Юрий Денисович).

**Таблица 1.** Значения относительных активностей при сополимеризации ВХ ( $M_1$ ) с ММА ( $M_2$ )

$r_1$	$r_2$	Источник
0.044	11.2	[7]
0.02	15	[8]
0	12.5	[9]
0.1	10	[10]
0.059	16.4	Рассчитано по $Q$ и $e$ : $e_1 = 0.20, Q_1 = 0.044$ [11] $e_2 = 0.40, Q_2 = 0.78$ [12, 13]
0.075	12.7	Рассчитано по $Q$ и $e$ : $e_1 = 0.16, Q_1 = 0.056$ [13] $e_2 = 0.40, Q_2 = 0.78$ [12]
0.077 (0.04–0.14)	15.00 (8.15–27.60)	Настоящая работа, малые конверсии
0.110 (0.107–0.113)	12.73 (11.95–13.55)	Настоящая работа, глубокие конверсии

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Суспензионную сополимеризацию ВХ с ММА проводили в реакторе объемом 3.5 л, снабженном пробоотборником, при перемешивании 200 об/мин. В качестве стабилизатора эмульсии (супензии) использовали метилоксипропилцеллюозу (0.18 мас. % от воды), в качестве инициаторов – ди(2-этилгексил)пероксидкарбонат (0.09 мас. % от мономера) и пероксид лаурила (0.3 мас. % от мономера). Перед введением ВХ реактор продували азотом. Температура реакции составляла 66°C. Текущий состав мономерной смеси определяли из данных по конверсии и валовому составу сополимера по уравнению баланса применительно к одному из мономеров. Сополимеризация ВА и ВП описана в работе [4]. При ее проведении до глубоких конверсий текущий состав мономерной смеси находили с помощью газового хроматографа ЛХМ-80 (модель 6) с детектором по теплопроводности. Количественное определение мономеров проводили методом внутреннего стандарта [5]. В качестве внутренних стандартов использовали циклогексанон.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Относительную активность мономеров рассчитывали, исходя из уравнения Мейера [6], свя-

зывающего текущий состав мономерной смеси с конверсией:

$$q = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma$$

$$\alpha = \frac{r_1}{1 - r_1}, \quad \beta = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}, \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2},$$

где  $f_{01}$ ,  $f_{02}$  и  $f_1$ ,  $f_2$  – мольные доли мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в исходной и текущей мономерной смеси;

$q = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$  – мольная конверсия;  $[M_0]$ ,  $[M]$  – исходная и текущая мольная суммарная концентрация мономеров:  $[M_0] = [M_{01}] + [M_{02}]$ ,  $[M] = [M_1] + [M_2]$ ,  $[M_{01}] = [M_0]f_{01}$ ,  $[M_{02}] = [M_0]f_{02}$ . Значения относительных активностей определяли численным методом в результате нахождения минимума целевой функции

$$\min \sum_{i,j} [f_1(r_1, r_2, f_{01}^i, q^j) - f_1^i]^2$$

Здесь  $f_1(r_1, r_2, f_{01}^i, q^j)$  – неявная функция состава мономерной смеси от конверсии;  $f_1^i$  – экспериментальные значения текущего состава мономерной смеси;  $f_{01}^i$  – ряд значений составов исходных мономерных смесей;  $q^j$  – ряд значений конверсии при полимеризации рассматриваемой мономерной смеси.

В работе использовали метод прямого поиска Хука–Дживса, который является оптимальным при решении нелинейных по параметрам задач. Ошибку характеризовали среднеквадратичным отклонением  $\delta$  экспериментальных значений текущих составов от расчетных, вычисленных с использованием найденных оптимальных значений  $r_1$  и  $r_2$ . Полученные значения относительных активностей мономеров при сополимеризации ВХ с ММА приведены в табл. 1 наряду с граничными значениями, отвечающими доверительному интервалу, равному 95%. В целом границы 95%-ной доверительной области показаны на рис. 1. На рис. 2 представлены теоретические конверсионные зависимости текущих составов мономерных

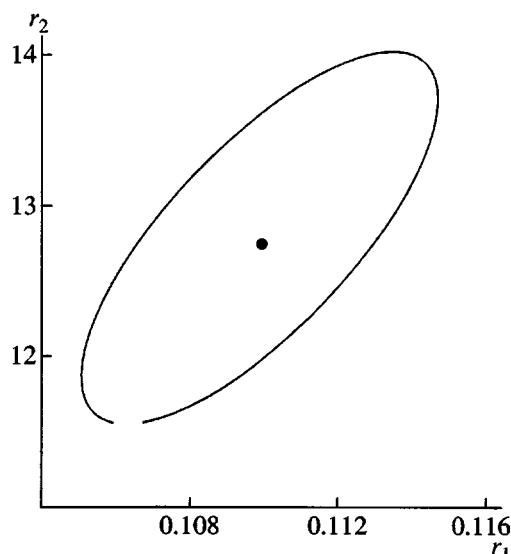


Рис. 1. Границы 95%-ной доверительной области при сополимеризации BX ( $M_1$ ) с MMA ( $M_2$ ).  $T = 66^\circ\text{C}$ .

смесей, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Поскольку значения  $r_1$  и  $r_2$  найдены по данным сополимеризации мономерных смесей в довольно узкой области составов, представляло интерес сравнить их с литературными данными, а также со значениями, полученными нами при супензионной сополимеризации BX с MMA до малых конверсий. Соответствующая кривая состава приведена на рис. 3. В данном случае относительные активности рассчитывали методом, аналогичным приведенному выше, но в качестве базового использовали дифференциальное уравнение состава сополимера Майо–Льюиса.

Данные табл. 1 позволяют заключить, что значения относительных активностей мономеров, рассчитанные по данным сополимеризации до глубоких конверсий мономерных смесей в интервале составов  $(0.62 < f_{01} < 0.92)$ , удовлетворительно согласуются со значениями, полученными по данным сополимеризации до малых конверсий в широком интервале составов исходных мономерных смесей, а также с теоретическими значениями, вычисленными на основе схемы  $Q-e$ . Этот вывод указывает на то, что при сополимеризации BX с MMA в масле (микрокаплях эмульсии) ад-

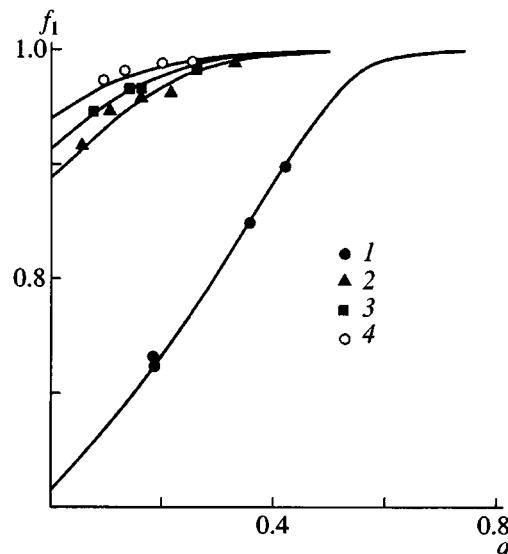


Рис. 2. Зависимость текущего состава мономерной смеси при сополимеризации BX ( $M_1$ ) с MMA ( $M_2$ ) от мольной конверсии.  $f_{01} = 0.625$  (1), 0.889 (2), 0.914 (3) и 0.941 (4). Кривые – теория, точки – эксперимент.

сорбционные явления мало влияют на относительные активности мономеров.

В противоположность предыдущему случаю при сополимеризации ВА с ВП наблюдается очень сильное влияние избирательной сольватации макрорадикалов мономерами на относительные активности мономеров [14]. Оно проявляется

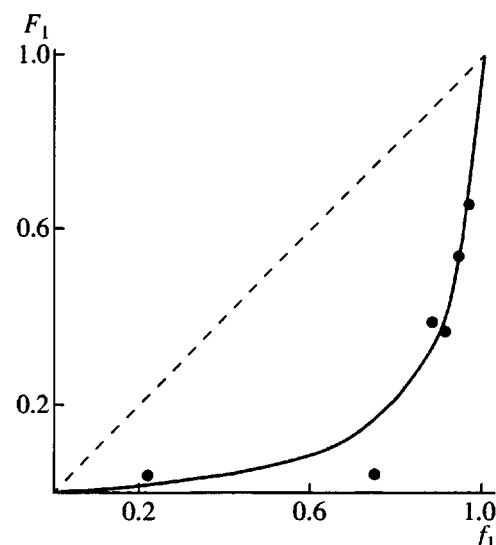


Рис. 3. Кривая состава сополимера BX ( $M_1$ ) с MMA ( $M_2$ ).  $f_1$  и  $F_1$  – мольные доли BX в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

**Таблица 2.** Относительные активности мономеров при сополимеризации в массе ВА ( $M_1$ ) с ВП ( $M_2$ ) ( $T = 70^\circ\text{C}$ )

[ДАК], моль/л	$r_1$	$r_2$	$\delta^*$	Источник
Малые конверсии				
$1 \times 10^{-1}$	0.26	0.65	0.0494	[14]
	0.177	0.532		[15]
$1 \times 10^{-2}$	0.294	2.39	0.0456	[15]
	0.26**	2.3**		[16]
$1 \times 10^{-3}$	0.15	4.87	0.0033	[14]
	0.122	4.069		[15]
Глубокие конверсии				
$1 \times 10^{-1}$	0.322	1.078	0.0231	Настоящая работа
$1 \times 10^{-2}$	0.166	2.121	0.0154	То же
$1 \times 10^{-3}$	0.403***	2.510***	0.0084	»

\* Среднеквадратичное отклонение.

\*\*  $60^\circ\text{C}$ , диоксан.

\*\*\* Определено по одной конверсионной кривой  $f_{01} = 0.5$ .

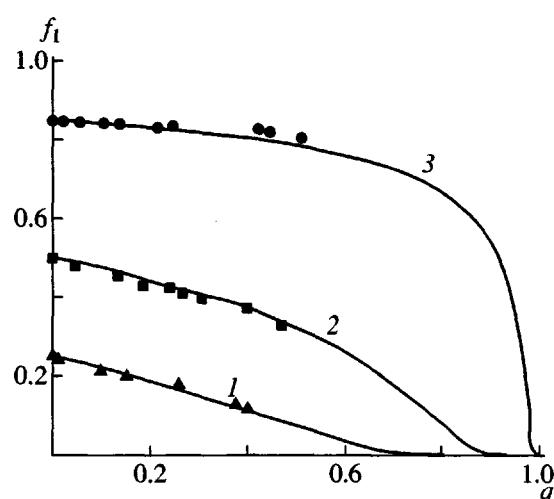
через зависимость состава сополимера от ММ (и, следовательно, от концентрации инициатора при синтезе сополимера) и вызвано зависимостью коэффициента избирательной сольватации  $\lambda$  и коэффициента распределения  $\gamma = f(\lambda)$  от ММ макрорадикалов и макромолекул. Движущей силой последнего является уменьшение ММ, что компенсируется увеличением в сольватной оболочке мономера – лучшего растворителя сополи-

мера. Рассмотренная выше сополимеризация ВХ с MMA гетерофазна, поэтому зависимость состава сополимера от ММ для нее отсутствует.

В табл. 2 представлены известные значения относительных активностей мономеров, полученные при сополимеризации ВА с ВП в массе до малых конверсий при существенно различных концентрациях инициатора. Видно, что  $r_1$  и  $r_2$  очень сильно зависят от концентрации инициатора, т.е. в конечном итоге – от ММ сополимера. В этой же таблице приведены значения  $r_1$  и  $r_2$ , найденные по данным о конверсионной зависимости текущего состава сополимера. В качестве иллюстрации на рис. 4 показаны конверсионные зависимости, полученные в присутствии 0.01 моль/л ДАК. В целом по данным табл. 2 можно сделать вывод о том, что зависимость относительных активностей мономеров от ММ сополимера или определяющих ее факторов (в данном случае концентрации инициатора) проявляется при сополимеризации ВА с ВП как до малых, так и до глубоких конверсий. Однако абсолютные значения  $r_1$  и  $r_2$ , относящиеся к обоим случаям (при одинаковой исходной концентрации инициатора) заметно отличаются, что может быть связано с изменением коэффициента распределения мономеров  $\gamma$  с увеличением конверсии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 734.
- Semchikov Yu.D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 317.
- Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
- Пастухов М.О., Туршатов А.А., Зайцев С.Д., Конылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Воскобойник Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 935.
- Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская И.Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972.
- Meyer V.E., Lowry G.G. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 8. P. 2843.
- Johnston N.W., Harwood H.J. // J. Polym. Sci. C. 1969. № 22. Pt 2. P. 591.
- Ткаченко Г.В., Ступень Л.В., Кофман Л.П., Каравчева Л.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 11. С. 2492.



**Рис. 4.** Зависимость текущего состава мономерной смеси при сополимеризации в массе ВА ( $M_1$ ) с ВП ( $M_2$ ) от мольной конверсии.  $f_{01} = 0.25$  (1), 0.50 (2) и 0.85 (3). Кривые – теория, точки – эксперимент. [ДАК] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T = 70^\circ\text{C}$ .

9. Mayo F.R., Lewis F.M., Walling C. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1529.
10. Agron P., Alfrey T.Jr., Bohrer J., Haas H., Wechsler H. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. P. 157.
11. Young L.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 54. № 160. P. 411.
12. Greenley R.L. // J. Macromol. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 427.
13. Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 243.
14. Semchikov Yu.D., Slavnitskaya N.N., Smirnova L.A., Sherstanykh V.I., Sveshnikova T.G., Borina T.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 889.
15. Пастухов М.О. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2000.
16. Narita H., Hoshii Y., Machida S. // Angew. Makromol. Chem. 1976. B. 52. № 778. S. 117.

## Determination of Relative Reactivities of Monomers from Their Instantaneous Concentrations in the Feed

**N. A. Bichuch\*, A. S. Malyshev\*\*, A. G. Kronman\*\*\*, M. O. Pastukhov\*\*,  
Yu. D. Semchikov\*\*, and S. D. Zaitsev\*\***

\* Nizhni Novgorod Research Institute of Radio Engineering,  
ul. Shaposhnikova 5, Nizhni Novgorod, 603009 Russia

\*\* Lobachevsky Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

\*\*\* OAO Sibur-Neftekhim,  
pl. Dzerzhinskogo 1, Dzerzhinsk, Nizhni Novgorod oblast, 603000 Russia

**Abstract**—A numerical method was developed for determination of relative reactivities of monomers from conversion dependences of instantaneous compositions of comonomer feeds. In the copolymerization of vinyl chloride ( $M_1$ ) with methyl methacrylate ( $M_2$ ) the  $r_1$  and  $r_2$  values calculated for low and high conversions differ only slightly. In the copolymerization of vinyl acetate with N-vinylpyrrolidone, which is characterized by a pronounced selective solvation of macroradicals with monomers, these ratios are noticeably different, probably because the selective solvation coefficient depends on conversion.