

УДК 542.952.6:678.044.6:582.3

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ СКОРОСТИ И СРЕДНЕЙ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. И. Галибей, Ю. К. Эпимахов

Одним из доступных методов определения константы скорости инициирования $K_{ин}$ является использование данных скорости полимеризации $v_{пол}$ и значений средней степени полимеризации \bar{P} [1, с. 34]. Данный метод применим, если известно, по какому механизму протекает обрыв цепи, и при отсутствии реакций передачи цепи, которые уменьшают \bar{P} . В связи с этим метод определения $K_{ин}$ по значениям $v_{пол}$ и \bar{P} при полимеризации, инициированной системами пероксида — амины, не применяется. При инициировании полимеризации диацилпероксидами присутствующий в системе третичный амин является одновременно активатором инициирования и передатчиком цепи [1, с. 52, 223].

В данной работе на примере полимеризации стирола, инициированной бис-третбутилпероксисукцинилпероксидом (I) в присутствии и в отсутствие диметиланилина (ДМА), показана возможность определения $K_{ин}$, исходя из данных $v_{пол}$ и \bar{P} . Ранее показано, что ДМА активирует разложение только диацильной пероксидной группировки в молекуле I и не сказывается на устойчивости перэфирных группировок [2].

Синтез I описан в работе [3]. ДМА очищали перегонкой в вакууме. Кинетику полимеризации изучали dilatометрически. В свежеперегнанном в атмосфере аргона стироле готовили исходные растворы I и ДМА. Смешиванием рассчитанного количества растворов I, ДМА и чистого мономера готовили растворы заданной концентрации. Dilатометры заполняли, взвешивали и сразу же помещали в термостат, в котором поддерживали температуру $348 \pm 0,1$ К при полимеризации, инициированной системой I—ДМА, и $368 \pm 0,1$ К при полимеризации, инициированной только I. Для начальной стадии процесса $v_{пол}$ рассчитывали по тангенсу угла наклона кривых глубина полимеризации — время. Полистиролы выделяли на начальной стадии стационарной стадии полимеризации при глубине превращения 2—7%. \bar{P} определяли вискозиметрически и рассчитывали из значений характеристической вязкости $[\eta]$ по формуле [4]. $\bar{P} = 1606 \cdot [\eta]^{1,37}$.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой I—ДМА ([ДМА]=25 моль/м³; T=348 К)

[I], моль/м ³	$v_{пол} \cdot 10^2$, моль/(м ³ ·с)	$K_{ин} \cdot 10^5$, м ^{2,4} /((моль ^{0,8} ·с), по (1))	\bar{P}	$K_{ин} \cdot 10^5$, м ^{2,4} /((моль ^{0,8} ·с), по (2))	$\frac{10^5}{\bar{P}}$	$\frac{[I][ДМА]^{0,8}}{2v_{пол}}$
50	70,0	1,2	119	2,0	840	469
35	54,9	1,1	142	1,7	704	419
25	46,9	1,1	165	1,7	606	350
10	33,9	1,5	214	2,4	467	194
5	22,2	1,3	240	2,8	417	147
		Среднее 1,2		Среднее 2,1		

Примечание. $K_{ин}$, определенная графически по уравнению (4), составляет $1,2 \cdot 10^{-5}$ м^{2,4}/((моль^{0,8}·с).

С целью определения порядка $v_{\text{пол}}$ по I и ДМА проведены две серии опытов: с постоянной концентрацией I и переменной концентрацией ДМА, а также с постоянной концентрацией ДМА и переменной концентрацией I. Порядок $v_{\text{пол}}$ по I и ДМА, определенный в исследованном концентрационном интервале, был равным 0,5 и 0,4 соответственно. Кинетические параметры полимеризации приведены в табл. 1.

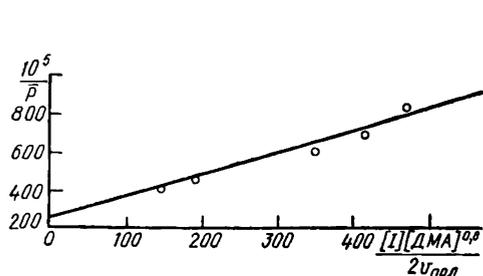


Рис. 1. Значение $K_{\text{ин}}$ при полимеризации стирола, инициированной системой I — ДМА. $T = 348$ К.

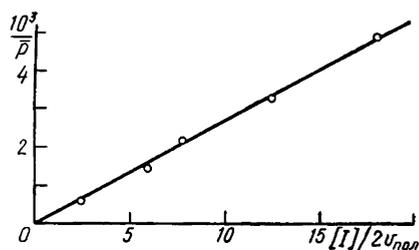


Рис. 2. Значение $K_{\text{ин}}$ при полимеризации стирола, инициированной I. $T = 368$ К.

Константу скорости инициирования определяли двумя независимыми методами. Исходя из значений $v_{\text{пол}}$ и отношения констант $K_p/K_0^{1/2}$, $K_{\text{ин}}$ рассчитывали по уравнению

$$K_{\text{ин}} = \frac{K_0 \cdot v_{\text{пол}}^2}{K_p^2 [M]^2 [I]^{2n} [\text{ДМА}]^{2m}}, \quad (1)$$

где $[M]$, $[I]$, $[\text{ДМА}]$ — концентрация мономера, I и ДМА соответственно; n и m — порядок $v_{\text{пол}}$ по I и ДМА соответственно; значение отношения констант $K_p/K_0^{1/2}$ взято из работы [1, с. 114].

В связи с тем, что обрыв цепи при полимеризации стирола протекает по механизму рекомбинации [5, 6], $K_{\text{ин}}$ определяли также по данным $v_{\text{пол}}$ и \bar{P} по уравнению

$$K_{\text{ин}} = \frac{2v_{\text{пол}}}{\bar{P} [I]^{2n} [\text{ДМА}]^{2m}}. \quad (2)$$

Как следует из табл. 1, значения $K_{\text{ин}}$, рассчитанные по уравнению (1), значительно меньше, чем рассчитанные по уравнению (2), поскольку ДМА участвует в реакции передачи цепи, что приводит к уменьшению \bar{P} . Поэтому $K_{\text{ин}}$, рассчитанные по уравнению (2) в условиях, когда протекают реакции передачи цепи, должны иметь завышенные значения.

Исключить влияние реакций передачи цепи при определении $K_{\text{ин}}$ по данным $v_{\text{пол}}$ и \bar{P} можно графическим методом, используя серию опытов с постоянной концентрацией ДМА. Для этого уравнение начальной стадии полимеризации [1, с. 19] запишем в форме, учитывающей реакции передачи цепи:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1/2 (1 + \lambda) K_0}{K_p^2} \cdot \frac{v_{\text{пол}}}{[M]^2} + C_M + C_{\text{ДМА}} \frac{[\text{ДМА}]}{[M]} + \dots, \quad (3)$$

где C_M , $C_{\text{ДМА}}$ — коэффициенты передачи цепи на мономер и ДМА соответственно; λ — доля диспропорционирования растущих радикалов.

При полимеризации стирола обрыв протекает по механизму рекомбинации ($\lambda = 0$) [5, 6], что приводит к упрощению уравнения (3). После простейших преобразований, с учетом порядка реакции полимеризации по компонентам инициирующей системы I — ДМА, уравнение (3) примет вид

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{K_{\text{ин}} [I]^{2n} [\text{ДМА}]^{2m}}{2v_{\text{пол}}} + C_M + C_{\text{ДМА}} \frac{[\text{ДМА}]}{[M]} + \dots \quad (4)$$

Строя зависимость $1/\bar{P} - \frac{[I][\text{ДМА}]^{0,8}}{2v_{\text{пол}}}$, по тангенсу угла наклона

можно определить $K_{\text{ин}}$, исключив влияние реакций передачи цепи, влияющих на величину отсекаемой ординаты (рис. 1). В табл. 1 приведены данные, необходимые для определения $K_{\text{ин}}$ по уравнению (4) графическим методом. Численное значение $K_{\text{ин}}$ рассчитано по методу наименьших квадратов [7, с. 29]. Как следует из табл. 1, значения $K_{\text{ин}}$, рассчитанные по уравнению (1) и определенные графическим методом по уравнению (4), совпадают.

Графический метод определения $K_{\text{ин}}$ по данным $v_{\text{пол}}$ и \bar{P} , как следует из уравнения (4), может быть использован как в отсутствие реакций передачи цепи, так и при наличии одной или нескольких одновременно протекающих видов передачи цепи.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной I ($T=368$ К)

[I], моль/м ³	$v_{\text{пол}} \cdot 10^2$, моль/(м ³ ·с)	$K_{\text{ин}} \cdot 10^4$, с ⁻¹ по (1)	\bar{P}	$K_{\text{ин}} \cdot 10^4$, с ⁻¹ по (2)	$\frac{10^2}{\bar{P}}$	$\frac{[I]}{2v_{\text{пол}}}$
50	139	2,1	202	2,8	4,95	18,0
25	101	2,2	309	2,6	3,24	12,4
12,5	80	2,8	458	2,8	2,18	7,8
5,0	42	1,9	673	2,5	1,49	6,0
1,0	21	2,4	1672	2,5	0,60	2,4
		Среднее 2,3		Среднее 2,6		

Примечание. $K_{\text{ин}}$, определенная графически по уравнению (4), составляет $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

В табл. 2 приведены кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной I при температуре 368 К, в отсутствие ДМА. Порядок реакции полимеризации по I равен 0,5. Из табл. 2 видно, что $K_{\text{ин}}$, рассчитанные исходя из данных $v_{\text{пол}}$ и \bar{P} по уравнению (2) и определенные графически, практически совпадают. В отсутствие реакций передачи цепи и в отсутствие ДМА ($[\text{ДМА}]=0$) уравнения (4) и (2) становятся идентичными. В этом случае прямая на графике выходит с начала координат (рис. 2).

При определении $K_{\text{ин}}$ графическим методом обязательным условием является проведение серии опытов с постоянной концентрацией передатчика цепи, или с постоянным соотношением концентрации передатчика цепи к концентрации мономера, а также выделение полимера на начальном стационарном участке полимеризации.

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Наука, 1966.—300 с.
2. Галибей В. И., Скачинская Л. Э. Активирование диметиланилином полимеризации стирола, инициированной перекисью бис-трет-бутилпероксисукцинила.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 1, с. 87—91.
3. Галибей В. И., Толыгина Т. А., Иванчев С. С. Монотрет-бутиловые перэферы двухосновных алифатических кислот и дитрет-бутиловые перэферы алифатических пероксидкислот.— Журн. орган. химии, 1970, 6, вып. 8, с. 1585—1588.
4. Mayo F. R., Gregg R. A. Chain transfer in the polymerisation of styrene.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 4, p. 1691—1699.
5. Henrici-Olive G., Olive S. Uber ein neues Verfahren zur Bestimmung von Disproportionierungs- und Kombinationsabbruch.— Makromol. Chem., 1963, 68, N 28—30, S. 120—133.
6. Kammerer H., Schmeider W., Steinfort K. Die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts von Polystyrolen und der Kombinationsabbruch bei der Polymerisation von Styrol.— Ibid., 1964, 72, N 3, S. 86—91.
7. Практикум по физической химии/Под ред. Н. К. Воробьева. 4-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1975.—367 с.

Одесский
государственный университет

Поступила
26.04.82