

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М. Г. Гошикберг и Л. Ф. Верещагин

Известно, что скорость цепной полимеризации и свойства полимеров определяются процессами инициирования материальных цепей, их роста и обрыва. Давление оказывает влияние на протекание этих процессов, обуславливая, при прочих равных условиях, рост скорости полимеризации и увеличение среднего молекулярного веса полимеров [1].

Стерн и Эйринг [2] предложили уравнение, связывающее константу скорости полимеризации K' с константами скорости инициирования, роста и обрыва материальных цепей:

$$K' = \frac{ck_4k_3}{(c_w k_2 + \sum_i c_{b_i} k_{1_i})} \quad (1)$$

Здесь c — концентрация мономера; k_4 — константа скорости инициирования цепей; k_3 — константа скорости роста цепи; c_w — «эффективная концентрация» молекул на стенке сосуда; k_2 — константа скорости обрыва цепей на стенке; c_{b_i} — концентрация различных примесей (ингибиторов), обрывающих цепи в объеме; k_{1_i} — константа скорости обрыва цепи в объеме. Авторы указывают, что влияние давления на скорость полимеризации проявляется через изменение отдельных констант, входящих в уравнение (1). По Стерну и Эйрингу можно принять величину k_4 практически не зависящей от давления и считать k_3 примерно пропорциональной давлению; зависимость k_1 и k_2 от давления соответствует изменению текучести. Авторы пытаются подтвердить это положение на примерах полимеризации изопрена при комнатной температуре и давлениях 2000—18 000 атм [3], а также изопрена и стирола при 150° и 1000—3000 атм [4]. По их расчетам знаменатель в уравнении (1) изменяется в первом случае $\sim p^{-3}$, а во втором $\sim p^{-1}$, что приближается к изменению текучести жидких органических соединений с ростом давления.

Нетрудно показать, однако, ошибочность такого рода расчетов. Она следует из того обстоятельства, что эти расчеты приводят к выводу о все ускоряющемся возрастании среднего молекулярного веса полимера с давлением. В уравнении (1) знаменатель характеризует скорость обрыва цепей. Мы можем, следовательно, написать для среднего молекулярного веса полимера

$$\bar{M} \sim \frac{k_3}{c_w k_2 + \sum_i c_{b_i} k_{1_i}} \quad (2)$$

Отсюда следует, что, согласно вышесказанному, значение \bar{M} пропорционально для первого рассматриваемого случая [3] — четвертой степени давления, а для второго [4] — квадрату давления. Между тем экспериментальными исследованиями [1,6] установлено, что рост среднего молекулярного веса полимера с давлением является гораздо более медленным, причем он замедляется с увеличением давления, а не наоборот, как это следовало бы из расчетов Стерна и Эйринга. При давлениях в несколько тысяч атмосфер дальнейшее увеличение давления весьма незначительно сказывается на величине молекулярного веса.

Ниже мы попытаемся дать объяснение наблюдающихся закономерностей цепной термической полимеризации под давлением и подтвердить это объяснение на примере полимеризации стирола, изученной при сверхвысоких давлениях П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинским и А. С. Семеновою [5], а также Джиллхэмом [6].

Общие положения

Если мы рассматриваем процесс цепной термической полимеризации органических соединений при отсутствии специальных катализаторов и при максимально возможном удалении кислорода воздуха, то естественно

07 на поля-
н увеличи-

исши кон-
чении тем-

силы тока
интервале

орных ком-
ля поляри-
шем потен-
ессом элек-
н данного

Поступила
13.II.1951

296, 1952.

Н. П. Жуко,
Диссертация

1384, 1951.

предположить, что каждый из определяющих скорость полимеризации процессов — инициирование цепей, их рост и обрыв — связаны с необходимостью столкновения и химического взаимодействия либо двух мономерных молекул, либо мономера с радикалом, либо, наконец, двух радикалов [7]. Кроме того, обрыв растущей цепи полимера, очевидно, может происходить и на стенках сосуда, а также в объеме при столкновениях с молекулами веществ, являющихся примесями.

Рассмотрим вначале процесс цепной полимеризации, исключив действие стенок и примесей. Будем считать, что при инициировании цепей, их росте и обрыве реагирующие молекулы (радикалы) вначале образуют активированный комплекс. Согласно теории переходного состояния, влияние давления на константу скорости реакции k выражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}, \quad (3)$$

где Δv^\ddagger — изменение объема при образовании 1 моля активированного комплекса из исходных компонентов. Ранее нами было показано [8,9], что это изменение объема в реакциях присоединения весьма близко по своей величине к общему изменению объема Δv при реакции, т. е. к разности молярных объемов продукта реакции и исходных компонентов. Поскольку Δv при реакциях присоединения отрицательно, скорость таких реакций, согласно (3), должна быстро возрастать с увеличением давления.

Нетрудно показать, что значение Δv в первом приближении одинаково как в случае соединения двух мономерных молекул (или радикалов) в активированный комплекс, так и при образовании такого комплекса из молекул (радикалов) мономера и полимера (или двух полимерных радикалов). Для этого достаточно допустить аддитивность молярных объемов мономерных звеньев полимерной цепи; такая приближенная аддитивность в действительности имеет место, как это будет ниже показано на примере стирола. Отсюда следует вывод, что давление в одинаковой степени ускоряет как процесс инициирования цепей, так и их рост (представляющий собой быструю последовательность присоединений мономерных молекул) и обрыв*.

Из данных по кинетике полимеризации стирола [5,6] можно сделать общее заключение, что после некоторого индукционного периода суммарная скорость реакции полимеризации, измеряемая убылью мономера в единицу времени $\left(\frac{dx}{dt}\right)$, остается постоянной, пока не будут достигнуты концентрации полимера, превышающие 50%; в конце полимеризации наблюдается быстрое замедление ее скорости. Это обстоятельство позволяет рассматривать полимеризацию в ее начальной стадии (до $x = 0,5$) как реакцию нулевого порядка. Тогда константа скорости полимеризации

$$k_0 \sim \frac{k_1 k_2}{k_3}, \quad (4)$$

Где k_1 и k_2 — константы скорости реакций инициирования и роста цепи; k_3 — константа реакции обрыва, обусловленной дезактивирующими столкновениями растущих полимерных цепей с молекулами (радикалами) мономера или полимера. Из сказанного выше следует:

$$\left(\frac{\partial \ln k_0}{\partial p}\right)_T \cong -\frac{\Delta v}{RT}, \quad (5)$$

* При пренебрежении действием стенок сосуда и примесей, а также иных факторов, обуславливающих рост среднего молекулярного веса полимера с увеличением давления.

где Δv
мономер

Введ
веса с
а также
фактор
не оста
симости
тности
ное вли
Весьма
молеку
ризации
Это, во
с увели
В н
ния вс
с давле

где \bar{M}_0
зации,

Ур
положе

В р
исслед
давлен
щи да
усадки
довали
сильно
ла. Од
ного в
В
полиме
полиме
ром об
на 55
ризац
послед
В. А.
ного в

где Δv — изменение объема при образовании 1 моля димера из 2 молей мономера.

Введем теперь в (5) член s , отражающий изменение молекулярного веса с давлением и связанный с действием стенок сосуда и примесей, а также, возможно, и иных, до настоящего времени не исследованных факторов, также обуславливающих обрыв цепей. В настоящей работе мы не останавливаемся на детальном рассмотрении этого члена и его зависимости от давления. Укажем лишь, что он, несомненно, является, в частности, функцией вязкости. Подтверждением этого является установленное влияние вязкости среды на средний молекулярный вес полимеров [10]. Весьма характерно также, что по данным Джиллхэма [6], рост среднего молекулярного веса полистирола с давлением при эмульсионной полимеризации (в воде) значительно меньше, чем при блочной полимеризации. Это, возможно, объясняется аномально медленным ростом вязкости воды с увеличением давления.

В настоящее время нет оснований сомневаться в допустимости выделения всех факторов, обуславливающих изменение молекулярного веса с давлением, в отдельный член, входящий в уравнение (5). Таким образом

$$k_0 \sim \frac{k_1 k_2}{k_3 s}, \quad (6)$$

$$s = \frac{\bar{M}_0}{M}, \quad (7)$$

где \bar{M}_0 — средний молекулярный вес полимера при давлении полимеризации, равном 1 атм:

$$k'_0 = k_0 \frac{\bar{M}_0}{M} \sim \frac{k_1 k_2}{k_3}, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k'_0}{\partial p} \right)_T \cong - \frac{\Delta v}{RT}. \quad (9)$$

Уравнение (9) может служить для количественной проверки развитых положений на конкретном экспериментальном материале.

Полимеризация стирола под давлением

В работе П. П. Кубеко, Е. В. Кувшинского и А. С. Семеновой [5] исследовано влияние давления на кинетику полимеризации стирола при давлениях до 6000 кг/см² в интервале температур 62—132°С при помощи дилатометрической методики. Авторы также определили величины усадки w , вызванной превращением 1 моля мономера в полимер, и исследовали молекулярные веса полученных полимеров. Ими было установлено сильное ускоряющее действие давления на процесс полимеризации стирола. Однако авторам не удалось установить изменения среднего молекулярного веса полимеров с давлением.

В работе Джиллхэма [6] исследовано влияние давления на кинетику полимеризации стирола при 100°С и давлениях до 4000 атм (блочная полимеризация) и 3000 атм (эмульсионная полимеризация). При этом автором обнаружено увеличение удельной вязкости 0,1% раствора полистирола на 55% при увеличении давления с 1 до 3000 атм при обычной полимеризации и на 20% — при эмульсионной полимеризации. Следует отметить, что последние данные находятся в соответствии с данными Л. Ф. Верещагина, В. А. Деревицкой и З. А. Роговина [1] об увеличении среднего молекулярного веса полимера метилметакрилата с ростом давления при полимеризации.

Рассмотрение методики работы П. П. Кобеко с сотр. показывает, что она не обеспечивала изотермического протекания процесса полимеризации. Между тем в настоящее время можно считать твердо установленным [1,6], что изотермическое проведение полимеризации является решающим условием для получения правильных данных о кинетике процесса и молекулярных весах полимеров.

При последующих расчетах мы пользовались данными об усадке w из работы П. П. Кобеко с сотр. [5], а кинетическими данными и средними молекулярными весами полимеров — из работы Джиллхэма [6]. Следует, однако, отметить, что кинетические кривые Джиллхэма, особенно для эмульсионной полимеризации стирола, основаны на незначительном числе экспериментальных точек и безусловно нуждаются в уточнении.

Вначале докажем постоянство величины Δv для любой ступени полимеризации стирола. Если это положение верно, то

$$v_n = (n-1)v_2 - (n-2)v_1, \quad (10)$$

где n — степень полимеризации
Отсюда

$$\frac{1}{d_n} = \frac{2d_1 - d_2}{d_1 d_2}, \quad (11)$$

($n \rightarrow \infty$)

где d — удельные веса;

$$w = M_1 \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_n} \right) = \frac{2M_1(d_2 - d_1)}{d_1 d_2}, \quad (12)$$

где M_1 — молекулярный вес мономера.

С другой стороны, легко показать, что

$$\Delta v = \frac{2M_1(d_2 - d_1)}{d_1 d_2}. \quad (13)$$

Таким образом

$$w = \Delta v. \quad (14)$$

Равенство (14) позволяет проверить справедливость (10).

По имеющимся данным [5], w для стирола составляет при $p = 1$ атм величину -23 см³/моль.

Теперь следует вычислить Δv из данных о плотностях стирола и дистирола (2,4-дифенилбутена-1). В литературе имеются данные [11] о плотностях стирола, 1,2-дифенилбутена-1 и 1,4-дифенилбутена-1. Из них мы получаем значения Δv , равные соответственно $-23,6$ и $-24,3$ см³/моль при $15-20^\circ$ С. Таким образом полученное совпадение значений w и Δv вполне удовлетворительно; оно подтверждает постоянство величины Δv в процессе полимеризации и показывает весьма удобный способ ее определения по плотностям полимера (с высоким значением n) и мономера.

В табл. 1 приведены результаты расчета изменения k'_0 с давлением для блочной полимеризации стирола при 100° С, сопоставленные с соответствующими величинами, рассчитанными из экспериментальных данных Джиллхэма.

1, 2 и 3-й столбцы таблицы воспроизводят экспериментальные данные Джиллхэма, 4-й столбец — средние молекулярные веса полимеров, рассчитанные из данных 3-го столбца по формуле

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha, \quad (15)$$

где значение $[\eta]$ принято равным η_{sp}/c , $K = 1,12 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$ (см. [12]).

В 5-м столбце
ных о k_0 (2)

В 6-м столбце
личине усад

являющегося
Наконец,
Сопостав
летворитель

Влияние

p атм	k_0 %
1	
1000	
2000	
3000	
4000	

Расчет [к'₀]_{выч} полимеризации и [к'₀]_{выч}. Оценки совершенно совпадают с двумя точками. Приведены возможности полимеризации с римера (или у

Изложенность высказанному, а полимеризация могут иметь обычном да. Если пр. объема Δv инициатора

В 5-м столбце таблицы даны значения $[k'_0]_{\text{эксп}}$, вычисленные из данных о k_0 (2-й столбец) и \bar{M} (4-й столбец), причем

$$[k'_0] = \frac{(k'_0)_p}{(k'_0)_{1 \text{ атм}}}$$

В 6-м столбце таблицы приведены результаты расчета (по данным о величине усадки w [5]) правой части уравнения:

$$\ln [k'_0] = - \frac{1}{RT} \int_1^p \Delta v dp, \quad (16)$$

являющегося решением (9).

Наконец, в 6-м столбце даны вычисленные по (16) значения $[k'_0]_{\text{выч}}$.

Сопоставление значений $[k'_0]_{\text{эксп}}$ и $[k'_0]_{\text{выч}}$ показывает достаточно удовлетворительную сходимость при давлениях 2000, 3000 и 4000 атм.

Таблица 1

Влияние давления на процесс блочной полимеризации стирола при 100°C

p атм	k_0 % превр. час	η_{sp}/c 0,1% в CHCl_3	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	$[k'_0]_{\text{эксп}}$	$-\frac{1}{RT} \int_1^p \Delta v dp$	$[k'_0]_{\text{выч}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	3,40	1,49	4,46	1	0,0	1
1000	5,06	2,00	6,69	1,0	0,657	1,93
2000	15,9	2,09	7,10	2,93	1,18	3,25
3000	34,3	2,34	8,28	5,42	1,65	5,22
4000	50,0	2,52	9,18	7,13	2,09	8,16

Расчет $[k'_0]_{\text{эксп}}$ по данным Джиллхэма о кинетике эмульсионной полимеризации приводит к результатам, несколько превышающим значения $[k'_0]_{\text{выч}}$. Однако мы не приводим этих данных, так как они получены на совершенно недостаточном экспериментальном материале (иногда всего по двум точкам).

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сделать заключение о возможности приближенного расчета изменения константы скорости полимеризации с ростом давления по величинам сжимаемости мономера и полимера (или усадки при полимеризации).

Обсуждение результатов

Изложенные в предыдущем разделе расчеты подтверждают применимость высказанных нами общих положений к имеющемуся, хотя и весьма скудному, экспериментальному материалу по кинетике термической цепной полимеризации при высоких давлениях. Однако эти общие положения могут иметь значение и для разъяснения механизма полимеризации при обычном давлении.

Если правильно сделанное нами предположение о близости изменений объема Δv^* при образовании активированных комплексов при процессах инициирования, роста и обрыва цепей, то естественно допустить и бли-

и $p = 1$ атм

ола и дистил-
о плотностях
ы получаем
и 15—20° С.
не удовлет-
процессе по-
деления по

давлением
инные с соот-
ных данных

ные данные
меров, рас-

(15)

73 (см. [12]).

зость изменений энтропий ΔS^\ddagger при образовании активированных комплексов в этих процессах. Правильность такого допущения свидетельствовала бы о близости строения указанных активированных комплексов.

В работе П. П. Кобеко и сотр. [5] было показано, что при $T \rightarrow \infty$ значение $\lg \bar{M}$ стремится к нулю. Как справедливо указывают названные авторы, это обстоятельство свидетельствует о близости значений констант A в уравнениях Аррениуса для процессов роста и обрыва цепей. Однако они делают из этого необоснованный вывод о том, что реакции роста и обрыва цепей, будучи близкими по своей природе, являются «нормальными» реакциями (характеризующимися небольшими значениями ΔS^\ddagger), а реакция иницирования цепей — «медленной» реакцией (с большим отрицательным значением ΔS^\ddagger). В действительности близость значений константы A вовсе не свидетельствует о «нормальности» рассматриваемых реакций. Она означает лишь близость значений ΔS^\ddagger , ибо, как известно, согласно теории переходного состояния

$$A = e \left(\frac{kT}{h} \right) e^{\Delta S^\ddagger / R}. \quad (17)$$

Мы полагаем, что близость констант A в реакциях роста и обрыва цепей и близость значений ΔS^\ddagger для роста, обрыва и иницирования цепей делают вероятным аналогичное строение активированных комплексов во всех этих трех процессах, лежащих в основе термической полимеризации.

Выводы

1. Дана критика уравнения скорости реакций полимеризации, предложенного Стерном и Эйрингом.
2. Предложено уравнение, выражающее зависимость скорости полимеризации от давления, и показана применимость этого уравнения к экспериментальным данным по термической полимеризации стирола при высоких давлениях.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
13. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Верещагин, В. А. Деревницкая, Э. А. Роговин, Журн. физ. химии, 21, 233, 1947.
2. A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev., 29, 509, 1941.
3. J. V. Conant, C. O. Tongberg, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 1659, 1930; J. V. Conant, W. R. Peterson, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 628, 1932.
4. G. Tamman, A. Pape, Z. anorg. Chem., 211, 113, 1931.
5. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, А. С. Семенова, Журн. физ. химии, 24, 345, 415, 1950.
6. R. S. Gillham, Trans. Farad. Soc., 56, 497, 1950.
7. В. В. Воеводский, В. Н. Копдратьев, Усп. химии, 19, 673, 1950.
8. М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, Журн. физ. химии, 23, 383, 1949.
9. М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, Журн. физ. химии, 23, 1447, 1949.
10. Э. А. Роговин, А. А. Цапина, Журн. прикл. химии, 20, 875, 1947.
11. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1947.
12. C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Farad. Soc., 46, 1107, 1950.

К ВОПРО
ФА

Вопрос
поверхности
После то
жение σ жи
ка [2] пост
адсорбцию
уравнение
размера по
Америка
Брунауэр [1
Иной то
затрагивая
висимости
В 1936
поверхности
в виде:

где σ_r^0 — уд
чистой жид
центрацию
ная, уравн
 r_k — радиу
Из урав
 σ_0^0 наступак
можно сдел
чайно тонк
В 1949
 σ_r^0 от r_k в

где $A = 1$
 δ — толщиз
Уравне
вым, после
отбрасыва