

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

На правах рукопису

Сидоренко
Олександр Олександрович

МЕХАНІЗМ І ТОПОХІМІЯ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ,
ІНІЦІЙОВАНОЇ В МІЖФАЗНОМУ ШАРІ ДЛЯ СИСТЕМ
РІДИНА - ТВЕРДЕ ТІЛО
02.00.04 - фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1994

71030.522

Робота виконана у Відділенні фізико-хімії та технології горючих
копалин Інституту фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського
АН України

Наукові керівники:

Професор, доктор хімічних наук, академік АН України Р.В.Кучер
Провідний науковий співробітник, доктор хімічних наук С.С.Мінько

Офіційні опоненти:

докт.хім.наук, професор Чуйко Л.С.
канд.хім.наук, доцент Ковбуз М.О.

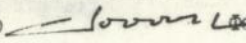
Провідна установа:

Інститут колоїдної хімії і хімії води АН України,
м.Київ.

Захист відбудеться " 4 " 07 1994 р. о 15³⁰
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.36.05
при Державному університеті «Львівська політехніка»
за адресою: 290646, Львів-13, пл Св.Юра 3/4, аудиторія 339.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці
Державного університету «Львівська політехніка»
(вул.Професорська,1).

Автореферат розісланий " 3 " 06 1994 р.

Вчений секрктар спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор  Федорова В.О.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00756506 (Т)

Загальна характеристика роботи

Актуальність роботи. Радикальна полімеризація у міжфазному шарі в системі тверде тіло - рідина досить широко використовується в різних технологіях - синтез адсорбентів, мікрокапсулювання пігментів, модифікація поверхні полімерних матеріалів, затвердження наповнених олігомерних та мономерних композицій, в тому числі пігментованих лакофарбних матеріалів і клеїв. Але в багатьох випадках ефективність процесу є низькою завдяки небажаному ефекту утворення баластного полімеру в об'ємі.

У зв'язку з цим актуальною проблемою є розробка полімеризаційних процесів, які дозволили б одержувати прищеплений до поверхні полімер з мінімальною кількістю баластного полімеру в розчині. Для вирішення цієї проблеми необхідне вивчення фізико-хімічних та топохімічних закономірностей протікання гетерогенної полімеризації в міжфазному шарі.

Реалізація високоефективних (з точки зору утворення прищепленого до поверхні полімеру) полімеризаційних процесів є важливою також для вирішення фундаментальних проблем радикальної полімеризації на міжфазній поверхні, оскільки дозволяє вивчати процеси, які відбуваються на міжфазному шарі, в "чистому" вигляді, не ускладнені процесами в об'ємі.

Використання прищепленої полімеризації, ініційованої іммобілізованими в приповерхневому шарі радикалами, дозволяє одержувати прищеплений полімер, товщина шару якого може змінюватись в досить широкому діапазоні. Це є актуальним для фундаментальних і прикладних досліджень в області механіки полімерних композицій, для клеєвих з'єднань.

Робота виконана по плану НДР АН України по темі 0193200654 "Розробка полімеризаційних методів формування полімерних покриттів на поверхні твердого тіла".

Мета роботи. Встановити на кількісному рівні основні фізико-хімічні закономірності протікання радикальної полімеризації у міжфазному шарі, ініційованої лише радикалами, закріпленими на поверхні твердого тіла, та розробити на їх основі адекватну кінетичну модель.

Наукова новизна. Розроблено ініціюючу систему на основі адсорбованого на поверхні полімерного гідропероксидного ініціатора, яка дозволяє генерувати тільки іммобілізовані на поверхні радикали.

Дослідження модельної ініціюючої системи в об'ємі дозволило виявити вплив полімерної природи ініціатора на кінетику каталітичного розкладу гідропероксидних груп.

Запропоновано кінетичну модель полімеризації, ініційованої тільки іммобілізованими на поверхні твердого тіла радикалами. Численне рішення представленої моделі кількісно відповідає експериментально виявленим залежностям, що свідчить про адекватність кінетичної моделі. Показано, що реалізація режиму прищепленої полімеризації, при якому відбувається утворення тільки прищепленого полімеру, неможлива, але, змінюючи параметри процесу, можна значно наблизитись до цього ідеалу. Встановлено, що топохімічні особливості реакції в значній мірі визначають механізм процесу і ефективність прищеплення.

Досліджено особливості прищепленої полімеризації на глибоких ступенях перетворення. Показано, що при наявності на поверхні деякої мінімальної критичної кількості прищепленого полімеру процес полімеризації на поверхні протікає в режимі гелі-ефекту, при якому утворюється лише прищеплений полімер.

Розроблено полімеризаційну систему на основі системи полімерний блок - мономер, яка дозволяє вивчати закономірності фронтальної полімеризації. Виявлено ряд кінетичних закономірностей для цього нового і перспективного методу синтезу полімерів в блоці.

Практичне значення роботи полягає в реалізації високоефективного режиму прищеплення полімеру до поверхні наповнювача, що є важливим в ряді технологічних процесів - диспергування та інкапсулювання пігментів в лакофарбній промисловості, модифікація наповнювачів полімерних композитів та волокон в мембранних технологіях, модифікація поверхні полімерних матеріалів та покриттів.

Запропонована кінетична модель дозволяє прогнозувати кінетичні параметри процесу утворення прищепленого до поверхні полімеру.

Апробація роботи. Основні матеріали дисертації доповідались (опубліковані в матеріалах конференцій) на Українській республіканській конференції по високомолекулярним сполукам (Рубіжне, 1991); на Всесоюзній нараді (СРСР) по кінетиці та механізму хімічних реакцій в твердому тілі (Мінськ, 1992); на міжнародних конференціях та симпозіумах: по речовинах в конденсованому стані (Львів, 1993), 34 конгресі ІЮПАК (Бейлінг, Китай, 1993).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 7 публікаціях.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків та списку цитованої літератури. В першому розділі поданий аналіз літературних даних з питань кінетики та механізму радикальної полімеризації в міжфазному шарі. В другому розділі охарактеризовані об'єкти дослідження та методики експериментів. Третій розділ присвячений результатам досліджень каталітичного розкладу полімерного гідропероксиду в розчині та його адсорбційній здатності. В четвертому розділі розглянуто кінетичну модель полімеризації в міжфазному шарі для системи рідина - тверде тіло, ініційованої каталітичним розкладом адсорбованого на поверхні твердого тіла полімерним гідропероксидом; подано результати експериментальних досліджень цього процесу. В п'ятому розділі наведено результати дослідження полімеризації, ініційованої іммобілізованими на поверхні радикалами, при великих ступенях перетворення. Шостий розділ присвячений явищу полімеризаційного диспергування, яке спостерігається при полімеризації в міжфазному шарі.

Робота викладена на 100 сторінках друкованого тексту, містить 6 таблиць, 31 рисунок. Бібліографічний список містить 97 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

1. Прищеплена полімеризація в міжфазному шарі. рідина - тверде тіло (літературний огляд).

Радикальна полімеризація в міжфазному шарі для системи рідина - тверде тіло є складним гетерогенним процесом. Це пояснює той факт, що, незважаючи на досить велику кількість робіт в цій галузі, цілісної картини процесу не існує.

На основі даних, викладених в літературі, можна зробити висновки, що прищеплена полімеризація, ініційована іммобілізованими на поверхні радикалами, проявляє ряд особливостей, пов'язаних з локалізацією активних центрів на поверхні. Зокрема, однією з характерних рис цього процесу є утворення поряд з прищепленим до поверхні полімером значної кількості полімеру в об'ємі. Це явище спостерігають навіть в тих системах, де в результаті реакції ініціювання утворюються тільки закріплені на твердій поверхні вільні радикали. Для того, щоб зрозуміти механізм утворення полімеру в розчині та керувати цим процесом, необхідне детальне вивчення полімеризації на міжфазній границі у відсутності неіммобілізованих на поверхні радикалів на всіх стадіях процесу - ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга.

2. Методики експериментальних досліджень .

В експериментальних дослідженнях використовували наступні вінілові мономери: стирол (Ст), метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БАК). Полімерний гідропероксид (ПГ) - потрійний співполімер 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іну, БАК та акрилової кислоти - наданий кафедрою органічної хімії Державного університету "Львівська політехніка". Полімерний інгібітор (ПІнг) - гребенеподібний полімер, що містить N-окисльні стабільні радикали, був синтезований полімераналогічним приєднанням. Як наповнювач використовували діоксид титану рутильної модифікації TiO_2 (ТУ 48-5-200-79). Каталізатором служив нафтенат міді $CuNaft_2$ (НАМ).

Дослідження кінетики полімеризації та розкладу ПГ проводили за допомогою диференційного автоматичного ізотермічного калориметра ДАК-1-1А. Кінетику накопичення полімеру на поверхні вивчали гравіметрично. Також в роботі використовували рефрактометричні та радіоспектрометричні (ЕПР) дослідження.

3. Вивчення особливостей каталітичного розкладу полімерного гідропероксиду та його адсорбції на дисперсному наповнювачі.

Дослідження процесу каталітичного розкладу ПГ та адсорбції його на дисперсному наповнювачі було необхідним для визначення параметрів ініціюючої системи, яка дозволяла б генерувати тільки іммобілізовані на поверхні наповнювача радикали. На основі ізо-терми адсорбції - десорбції ПГ на адсорбенті (TiO_2) визначено максимальну кількість ПГ, при якій не відбувається його десорбція в умовах проведення полімеризації в міжфазному шарі (рис.1). Вона становить в умовах проведення експерименту ($40^{\circ}C$, розчинник - бутилацетат, БАЦ) 3 мг/г.

Дослідження кінетики каталітичного розкладу ПГ дозволило виявити діапазон концентрацій НАМ, на якому спостерігається класична лінійна залежність швидкості розкладу V_d від концентрації каталізатора $C_{НАМ}$ (рис.2). Взагалі спостерігається екстремальний характер цієї залежності, що пояснюється впливом полімерної природи ПГ, а саме конформаційним переходом клубок - глобула для комплексу ПГ - НАМ. Це припущення підтверджено віскозиметричними та кінетичними дослідженнями.

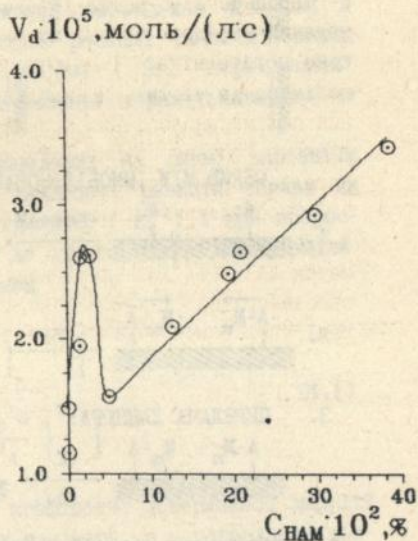
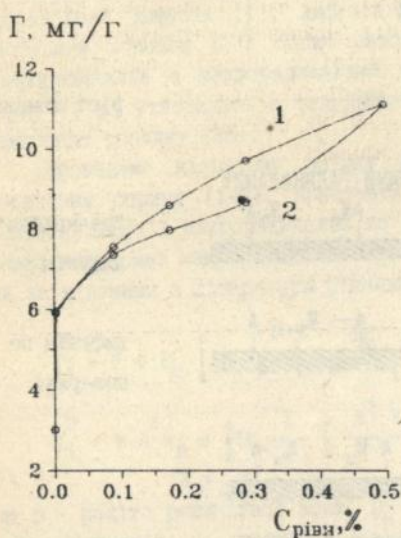
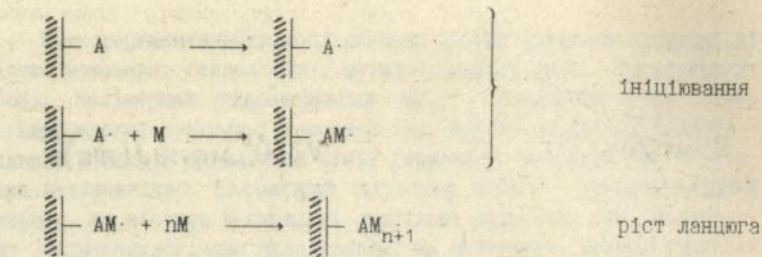


Рис.1. Изотерми адсорбції (1) та десорбції (2) ПГ на поверхні TiO_2 . Розчинник - бутилацетат.

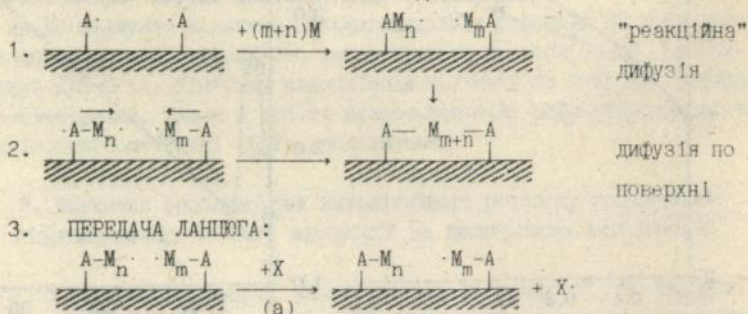
Рис.2. Залежність швидкості розкладу ПГ від концентрації каталізатора. $C_{\text{ПГ}}=11,5\%$.

4. Полімеризація, ініційована іммобілізованими на поверхні твердого тіла радикалами.

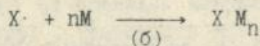
Розглянуто схему прищепленої полімеризації на міжфазній границі тверде тіло - рідина, ініційованої тільки іммобілізованими на поверхні макрорадикалами. Весь процес можна розділити на три основні стадії: реакція ініціювання, ріст ланцюга, реакції передачі і обриву ланцюга (рис.3).



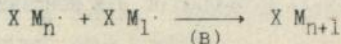
ОБРИВ МІЖ ІММОБІЛІЗОВАНИМИ РАДИКАЛАМИ:



продовження ланцюга в об'ємі:



обрив ланцюга в об'ємі:



"перехресний" обрив:

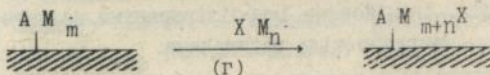


Рис.3. Схема процесу полімеризації на міжфазній границі, ініційованої іммобілізованими на поверхні макрорадикалами.

Розглянемо детальніше стадію обриву процесу прищепленої полімеризації. На схемі (рис.3) наведено три можливі варіанти обриву макрорадикалів на поверхні: за рахунок проростання іммобілізованих макрорадикалів один до одного з наступним обривом - "реакційна" дифузія (1); дифузія макрорадикалів по поверхні з наступним обривом (2); обрив внаслідок реакції іммобілізованих макрорадикалів з макрорадикалами в об'ємі (3г, "перехресний" обрив), що утворилися в результаті реакції передачі ланцюга на компонент розчину (3а).

Проведемо кількісну оцінку наведених на схемі варіантів механізму обриву (1-3). Константи швидкості реакцій обриву за рахунок дифузії макрорадикалів по поверхні (k_t^S) і при проростанні нерухомих макрорадикалів один до одного (k_t^R) можна оцінити за відомими з літератури рівняннями

$$k_t^S = 2 \pi D_S \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{D_S}{8 \pi V_i} \right)^{1/4} \right]^{-1};$$

$$k_t^R = \pi a^2 k_p \sigma \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{a^2 k_p \sigma}{8 \pi V_i} \right)^{1/4} \right]^{-1};$$
(4.1)

де ρ - радіус реакційної зони, D_S - коефіцієнт поверхневої дифузії макрорадикалів, a - розмір молекули мономеру, σ - поверхнева концентрація мономеру, V_i - швидкість ініціювання.

Результати розрахунків констант k_t^S і k_t^R за рівняннями (4.1), (для звичайних значень параметрів ρ , σ , D_S , a , V_i), а також швидкості реакції обриву за вказаними механізмами наведено в табл.4.1. Там же для порівняння наведено швидкість реакції "перехресного" обриву V_t^X . Значення концентрацій іммобілізованих і неіммобілізованих радикалів R_S і R_V прийняли рівними $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л, швидкості розраховані за формулами

$$V_t^S = k_t^S [R_S][R_S], \quad V_t^R = k_t^R [R_S][R_S], \quad V_t^X = k_t^X [R_S][R_V].$$

Як видно з порівняння наведених в табл.4.1. оцінок швидкостей можливих механізмів обриву 1-3, рис.3, найбільш імовірним є "перехресний" обрив за механізмом 3а-г. Проте, в тих умовах, коли передача ланцюга на агент з розчину є малоімовірною і $R_V \ll R_S$, значення V_t зменшується і необхідно враховувати дифузію макрорадикалів по поверхні за механізмом 2.

Табл.4.1.

Результати розрахунків констант і швидкостей можливих шляхів обриву іммобілізованих макрорадикалів.

механізм	константа обриву, л/(моль·с)	швидкість обриву, моль/(л·с)
"реакційна" дифузія	$k_t^R = 7,2 \cdot 10^1$	$v_t^R = 7,2 \cdot 10^{-17}$
дифузія по пов-хні	$k_t^S = 4,8 \cdot 10^4$	$v_t^S = 4,8 \cdot 10^{-14}$
"перехресний" обрив	$k_t^X = 4,3 \cdot 10^7$	$v_t^X = 4,3 \cdot 10^{-11}$

На основі схеми процесу (рис.3) і оцінок констант і швидкостей можливих шляхів реакцій обриву іммобілізованих макрорадикалів, за якими ймовірнішими є "перехресний" обрив і обрив внаслідок дифузії макрорадикалів по поверхні, одержимо систему рівнянь відносно іммобілізованих і неіммобілізованих макрорадикалів:

$$\begin{aligned} \frac{dR_S}{dt} &= v_i - v_x - v_t^x - v_t^s \\ \frac{dR_V}{dt} &= v_x - v_t^x - v_t^v \end{aligned} \quad (4.2)$$

де v_x - швидкість передачі ланцюга з поверхні на агент розчину X.

Загальну швидкість полімеризації в системі можна виразити через концентрації радикалів:

$$V = v_s + v_v = k_p \cdot [R_s] \cdot [M] + k_p \cdot [R_v] \cdot [M] \quad (4.3)$$

Ефективність прищеплення E в деякий момент часу можна виразити через відношення швидкості накопичення прищепленого полімеру v_s^G до загальної швидкості полімеризації V:

$$E = \frac{v_s^G}{V} = \frac{v_s^G}{v_s + v_v} \quad (4.4)$$

У випадку, коли обрив ланцюга відбувається за механізмом *диспропорціювання*, швидкості накопичення полімеру на поверхні і в об'ємі дорівнюють швидкостям полімеризації на поверхні і в об'ємі відповідно, і тоді

$$E = \frac{v_s}{v_s + v_v}$$

У випадку обриву за *рекомбінаційним* механізмом внаслідок перехресного обриву до поверхні прищеплюються полімерні ланцюги, які утворилися в об'ємі. Тому швидкість накопичення прищепленого полімеру v_s^G включає в себе крім швидкості полімеризації на поверх-

хні і ту долю швидкості полімеризації в об'ємі, яка приходить ся на ланцюги, що гинуть в результаті "перехресного" обриву:

$$V_S^G = V_S + \frac{k_t [R_S] [R_V]}{k_t [R_S] [R_V] + k_t [R_V]^2} \cdot V_V,$$

або в загальному випадку для обох механізмів обриву:

$$V_S^G = V_S + \lambda \cdot \frac{k_t [R_S] [R_V]}{k_t [R_S] [R_V] + k_t [R_V]^2} \cdot V_V, \quad (4.5)$$

де λ - імовірність обриву рекомбінацією, $\lambda = 0$ для обриву диспропорціонуванням.

Запишемо вираз для E після скорочення:

$$E = \frac{[R_S]}{[R_S] + [R_V]} \left(1 + \lambda \cdot \frac{[R_V]}{[R_S] + [R_V]} \right). \quad (4.6)$$

Для стаціонарного режиму ($\frac{d[R_S]}{dt} = 0$, $\frac{d[R_V]}{dt} = 0$), доповню-
ючи систему (4.2) рівняннями (4.6) і (4.9), одержимо:

$$\begin{aligned} V_i - k_x \cdot [X] \cdot [R_S] - k_t \cdot [R_S] \cdot [R_V] - k_t^s \cdot [R_V]^2 &= 0 \\ k_x \cdot [X] \cdot [R_S] - k_t \cdot [R_S] \cdot [R_V] - k_t \cdot [R_V]^2 &= 0 \\ V &= k_p \cdot [R_S] \cdot [M] + k_p \cdot [R_V] \cdot [M] \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$E = \frac{[R_S]}{[R_S] + [R_V]} \left(1 + \lambda \cdot \frac{[R_V]}{[R_S] + [R_V]} \right).$$

В представленій моделі закладено декілька спрощень, які не повинні суттєво впливати на результати розрахунків:

1. Реакційна здатність всіх ініціюючих груп однакова.
2. Константи росту і "перехресного" обриву на поверхні, а також константа передачі іммобілізованого ланцюга на агент з розчину дорівнюють за значенням відповідним табличним константам для рідкофазної полімеризації.
3. Обрив кінетичного ланцюга відбувається тільки шляхом взаємодії двох радикалів (відсутній лінійний обрив, поверхня наповнювача хімічно інертна).

Двома фундаментальними параметрами процесу, які визначають загальну швидкість полімеризації і ефективність прищеплення, є концентрації радикалів на поверхні і в об'ємі $[R_S]$ та $[R_V]$. Кон-

центрації радикалів $\cdot X$ співвідношення в залежності від швидкості ініціювання і параметру швидкості передачі ланцюга $k_x \cdot [X]$, розраховані за кінетичною моделлю (система рівнянь (4.7)), подані на рис.4 і 5.

При збільшенні швидкості ініціювання зростають концентрації макрорадикалів обох видів, проте концентрація іммобілізованих на поверхні макрорадикалів зростає значно стрімкіше, ніж концентрація макрорадикалів в об'ємі. Відповідно зростає і співвідношення $\cdot X$ концентрацій.

Як і слід очікувати, при зростанні параметру передачі $k_x \cdot [X]$ відбувається зменшення концентрації іммобілізованих макрорадикалів і зростання концентрації макрорадикалів в об'ємі, $\cdot X$ співвідношення швидко зміщується в бік протікання процесу полімеризації в об'ємі.

Важливими з точки зору експериментальної перевірки є розрахунки швидкості процесу в цілому і ефективності прищеплення в залежності від V_i і $k_x \cdot [X]$. Ці залежності подані на рис.6 і 7. Для достатньо великих (більше $5 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с)) швидкостей ініціювання залежність загальної швидкості полімеризації V від V_i є практично лінійною, на відміну від традиційної коренеквадратичної. При зменшенні значення параметру передачі швидкість процесу зростає і при $k_x \cdot [X]=0$ визначається тільки швидкістю ініціювання і квадратичним обривом дифундуючих по поверхні іммобілізованих радикалів. Загальна швидкість полімеризації не залежить від механізму обриву ростучого полімерного ланцюга (рекомбінаційного або шляхом диспропорціювання).

Проте механізм обриву суттєво впливає на ефективність прищеплення. При полімеризації мономерів, для яких характерний обрив диспропорціюванням ($\lambda = 0$) значення E значно нижче, ніж для мономерів з рекомбінаційним обривом ($\lambda = 1$). При низьких значеннях $k_x \cdot [X]$ ефективність E для обох механізмів обриву наближається до 1. Розрахунки подані для стиролу ($\lambda = 1$) і (з метою порівняння) для гіпотетичного мономера з константами швидкостей росту, передачі і обриву як у стиролу, але з обривом за механізмом диспропорціювання ($\lambda = 0$).

Для експериментальної перевірки запропонованої вище кінетичної моделі проведено дослідження процесу прищепленої полімеризації стиролу на поверхні TiO_2 , ініційованої при каталітичному розкладі адсорбованого на поверхні наповнювача ПП. На рис.8

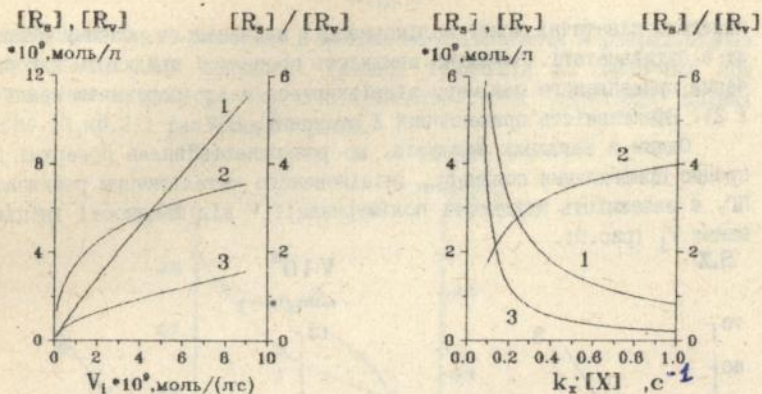


Рис.4. Розраховані за моделлю залежності концентрацій макро-радикалів на поверхні $[R_s]$ (1), в об'ємі $[R_v]$ (2) та їх відношення (3) від швидкості ініціювання V_i .

Рис.5. Розраховані за моделлю залежності концентрацій макро-радикалів на поверхні $[R_s]$ (1), в об'ємі $[R_v]$ (2) та їх відношення (3) від параметру передачі ланцюга $k_x \cdot [X]$.

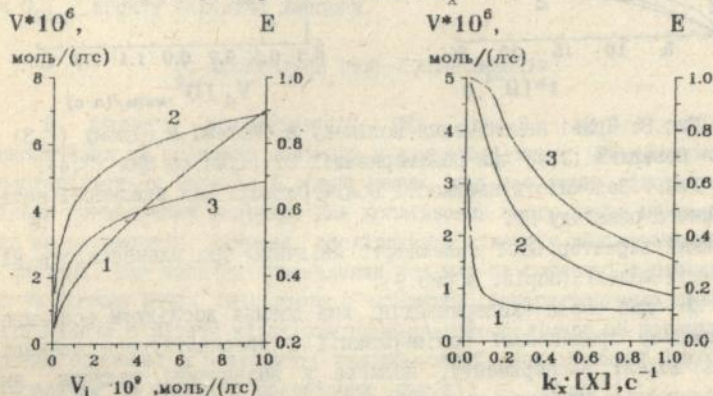


Рис.6. Розраховані за моделлю залежності швидкості полімеризації V (1) та ефективності E (2 для $\lambda = 0$, 3 для $\lambda = 1$) від швидкості ініціювання V_i .

Рис.7. Розраховані за моделлю залежності швидкості полімеризації V (1) та ефективності E (2 для $\lambda = 0$, 3 для $\lambda = 1$) від параметру передачі ланцюга $k_x \cdot [X]$.

наведено кінетичні криві полімеризації наповненого розчину стиролу в бутилацетаті. Загальна швидкість процесу і швидкість накопичення прищепленого полімеру відрізняються мало (порівняти криві 1 і 2). Ефективність прищеплення E становить 83%.

Одним з важливих моментів, що розкривають вплив поверхні на процес прищеплення полімеру, ініційованого каталітичним розкладом III , є залежність швидкості полімеризації V від швидкості ініціювання V_i (рис.9).

S.Z

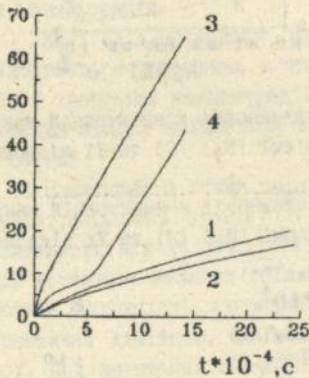


Рис.8. Криві накопичення полімеру в системі в цілому (1,3) та на поверхні (2,4) при полімеризації Ст (1,2) та ММА (3,4).

Рис.9. Залежність швидкості полімеризації від швидкості каталітичного розкладу III .

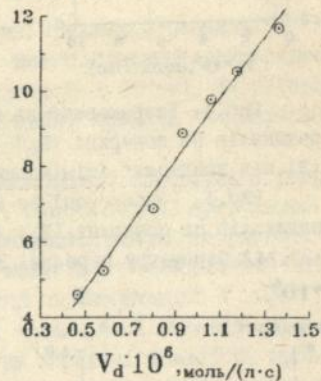
Лінійний характер цієї залежності свідчить про адекватність кінетичної моделі (порів. з рис.6).

Ще одна серія експериментів, яка дозволяє дослідити особливості процесу прищепленої полімеризації і проаналізувати адекватність моделі експерименту, полягає у визначенні величин, які безпосередньо вимірюються в досліді - V та E при зміні параметру передачі ланцюга ($k_X \cdot [X]$). Цього можна досягти при зміні співвідношення мономер - розчинник, при умові, що константи передачі ланцюга на мономер (k_M) і на розчинник (k_S) суттєво відрізняються. Зокрема, ці константи для стиролу і Баз відрізняються на порядок ($3,6 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) і $3,6 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) відповідно).

Одержані в результаті серії експериментів залежності наведено на рис.10. Як видно з порівняння рис.10,кр.1 і рис.7,кр.2,

$V \cdot 10^6$,

моль/(л·с)



експериментальні значення E кількісно співпадають з розрахованими за моделлю. Для швидкості процесу тенденція до зменшення при зростанні параметра k_x [Х] зберігається, хоча характери кривих (рис.10, кр.2 і рис.7, кр.1) різні.

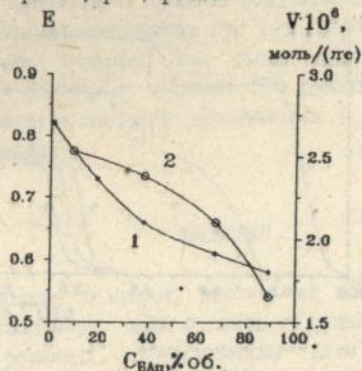


Рис.10. Експериментальні залежності ефективності прищеплення E (1) та швидкості полімеризації V (2) від концентрації розчинника C_{BAc} - агенту передачі ланцюга.

5. Фронтальна гель-полімеризація.

В процесі полімеризації ММА (рис.8, кр.3,4) після накопичення на поверхні полімеру в кількості 9мг/г (8% конверсії) спостерігається перехід в новий режим, під час якого утворюється тільки прищеплений полімер. Для дослідження цього явища проведено ряд експериментів. Зокрема, досліджували кінетику полімеризації в системі, яка включає прищеплений полімер на поверхні наповнювача та розчин ПІнг, ініціатора і мономера, використовували зразки наповнювача з різною кількістю прищепленого полімеру на поверхні. Зразки одержано в результаті полімеризації, ініційованої іммобілізованими на поверхні радикалами (рис.11).

З аналізу наведених даних видно, що полімеризація в присутності наповнювача з адсорбційним шаром ПІ (рис.11, кр.2) і з малою - 5мг/г - кількістю прищепленого ПММА (кр.3) суттєво не відрізняється від звичайної інгібованої полімеризації в об'ємі (кр.1). Для наповнювача з великою - 25мг/г - кількістю ПММА (кр.5) картина якісно відрізняється - після короткочасного початкового періоду відбувається швидкий вихід на стаціонарний режим.

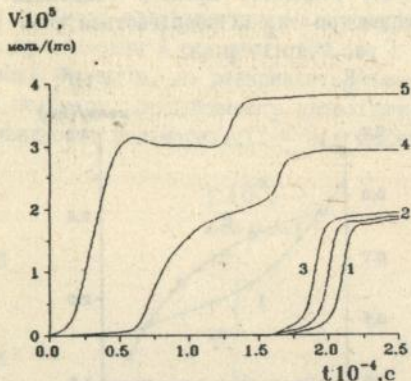


Рис.11. Кінетичні криві гелі-полімеризації для наповнювачів: немодифікованого (1), адсорбційно модифікованого (2), та полімеризаційно модифікованих - 5мг/г (3), 9мг/г (4), 25мг/г (5).

При використанні наповнювача з кількістю прищепленого ПММА, яка відповідає переходу в режим високоефективного прищеплення Red-Ox-ініційованої полімеризації (9мг/г, рис. 11, кр.4), спостерігається значно довший початковий період (3 години), на протязі якого полімеризація не відбувається. Після завершення цього періоду починається повільне зростання швидкості полімеризації і відбувається вихід на стаціонарний режим.

Моделлю цього процесу може служити інгібована ПНг полімеризація в системі полімерний блок - мономер. Полімеризація в такій системі носить фронтальний нетепловий характер, обумовлений наявністю гелі-ефекту, і протікає аналогічно полімеризації в присутності наповнювача з великою кількістю прищепленого полімеру.

На основі цих та інших експериментів робиться висновок про те, що після накопичення деякої мінімальної критичної кількості прищепленого полімеру полімеризація, ініційована іммобілізованими на поверхні радикалами, набуває фронтального характеру і протікає в режимі гелі-ефекту.

6. Диспергування в процесі прищепленої полімеризації.

Цей розділ присвячений ефекту полімеризаційного диспергування, який спостерігався в процесі полімеризації в міжфазному шарі рідина - дисперсний наповнювач при ініціюванні лише іммобілізованими радикалами. Одержані при цьому криві розподілу частинок наповнювача за розмірами свідчать про руйнування в процесі полімеризації агрегатів частинок наповнювача і утворення дисперсії з вузьким розподілом.

ВИСНОВКИ.

1. Розроблено ініціюючу систему на основі адсорбованого на поверхні співполімеру, який містить гідропероксидні групи. Показано, що при розкладі, каталізованому сіллю металу змінної валентності, генеруються тільки іммобілізовані на поверхні первинні радикали.

2. Прищеплена полімеризація, ініційована іммобілізованими на поверхні радикалами, характеризується високою ефективністю прищеплення. Показано, що утворення полімеру в об'ємі визначається швидкістю реакції передачі ланцюга з приповерхневого шару на агент з розчину - розчинник, мономер та інші.

3. На основі одержаних експериментальних залежностей та літературних даних запропоновано кінетичну схему прищепленої полімеризації, ініційованої іммобілізованими на поверхні радикалами, а також створено математичну модель процесу. Численні розрахунки за наведеною моделлю кількісно відповідають експериментальним даним.

4. Показано, що при досягненні деякої мінімальної критичної кількості полімеру на поверхні процес прищеплення переходить в режим гелі-полімеризації. Для цього режиму є характерним утворення тільки прищепленого полімеру.

5. На модельній системі полімерний блок-мономер встановлено можливість значного зростання швидкості утворення полімеру в приповерхневому шарі за механізмом нетеплової фронтальної полімеризації. Протікання полімеризації в такому режимі можливе при нерівномірному розподілі компонентів полімеризату та виникненні локальних зон, в яких створюються умови протікання гелі-ефекту.

6. Показано, що в процесі прищепленої полімеризації, ініційованої іммобілізованими на поверхні дисперсного наповнювача радикалами, відбувається руйнування агрегатів наповнювача. Ефект полімеризаційного диспергування приводить до звуження функції розподілу частинок наповнювача за розміром і зміщення максимуму функції в область, що відповідає розмірам індивідуальних частинок наповнювача.

Основні результати роботи викладені в наступних публікаціях:

1. Фронтальная радикальная полимеризация в присутствии полимерного ингибитора. / Б.Р.Смирнов, С.С.Минько, А.А.Сидоренко и др. // Высокомолек.соед.1993.-Т.35Б,№3.-С.161-162.
2. С.С.Минько, О.О.Сидоренко, С.А.Воронов. Полімеризаційне інкапсулювання дисперсного діоксиду титану за допомогою полімерного гідропероксидного ініціатора. // Доповіді АН України. -1994.-№10-прийнято до друку.
3. Особенности радикальной полимеризации наполненных мономеров в присутствии классических, полимерных и гетерогенных ингибиторов. /С.С.Минько, Федорова Е.В., Сидоренко А.А. и др. // Тезиси докл. 7 Респ.конф.по высокомолекулярным соединениям. - Рубежное.-1991.-С.151-152.
4. Радикальная полимеризация на поверхности твердого тела. / С.С.Минько, И.А.Лузинов, А.А.Сидоренко и др. // Тезиси докл. II Всес. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле.- Минск.-1992.-С.76-78.
5. I.A.Louzinov, A.S.Voronov, A.A.Sidorenko, S.S.Minko. New effects and opportunities of radical polymerization on the solid-liquid interface. // Proceeding of 34th IUPAC Congress.- Beijing, China.-1993.-p.561.
6. A.A.Sidorenko, E.B.Stegno. Frontal radical polymerization. // Abstracts of Ukrainian-French Symp."Condensed Matter: Science. Industry". Lviv, 1993.-P.106.
7. Сидоренко О.О., Стегно Е.В. Кінетика Red-Ox-ініційованої гетерогенної полімеризації. // Тезиси доповідей і наукового симпозиуму хімічної комісії НТШ "Теоретичні проблеми хімії", присвяченого пам'яті академіка АН України Р.В.Кучера, 18-20.03.1993. - С.19.

С.С.

Піди. до друку 25.05.94. Формат 60x84^I/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1
Умовн. фарб.-відб. 7 Умовн. видав. арк. 0.93
Гираж 100 прим. Зам. 393 . Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-ІЗ, Ст. Бандери, ІЗ

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 28б

157001

AB 30.522