

Stanisław GAJDA¹, Anna MEDERSKA¹ i Tadeusz MEDERSKI¹

WPŁYW WZROSTU LEPKOŚCI ŚRODOWISKA REAKCYJNEGO NA KINETYKĘ PROCESU POWSTAWANIA POLIMERU LINIOWEGO W POLIMERYZACJI ŻYJĄCEJ

EFFECT OF VISCOSITY CHANGES OF REACTION MIXTURE ON THE KINETICS OF FORMATION OF LINEAR LIVING POLYMER

Abstrakt: Niniejsza praca prezentuje wpływ wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej na kinetykę tworzenia polimeru liniowego w procesie polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny. Efekt wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej wskutek procesu polimeryzacji uwzględniono w obliczeniach numerycznych. W pracy przedstawiono metodę rozwiązywania układu równań bilansu masy procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny, pozwalającą na wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu polimeryzacji. Możliwość wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji polimeryzacji osiągnięto przez wprowadzenie tzw. cząstkowej stałej szybkości reakcji. Wprowadzenie cząstkowej stałej szybkości reakcji pozwoliło na znaczne uproszczenie wyrażenia matematycznych opisujących proces polimeryzacji oraz dało możliwość powiązania parametrów kinetycznych ze średnią masą molową mieszaniny, a przez to z lepkością układu reakcyjnego. Przedstawiona metoda pozwala analizować proces polimeryzacji żyjącej polimerów liniowych, nie tylko gdy zmienia się lepkość mieszaniny reakcyjnej, ale również gdy lepkość jest stała lub gdy parametry kinetyczne nie zależą od lepkości, a zależą od mas molekularnych poszczególnych reagentów.

Słowa kluczowe: kinetyka polimeryzacji, stała szybkości reakcji, polimer liniowy, lepkość, polimeryzacja żyjąca

Proces polimeryzacji żyjącej charakteryzuje się brakiem etapu terminacji i dużo szybciej przebiegającym etapem inicjacji od etapu wzrostu łańcucha, co w efekcie powoduje praktycznie jednoczesne uaktywnienie części monomerów, zanim rozpocznie się proces propagacji, a sam proces propagacji biegnie aż do czasu wyczerpania się monomerów w mieszaninie reakcyjnej. W związku z powyższym, szybkość całego procesu polimeryzacji żyjącej w zasadzie opiera się na szybkości przebiegu etapu propagacji. Bilans masy opisujący etap wzrostu łańcucha polimeryzacji żyjącej bazuje na równaniach kinetycznych, w których aktualnie przyjmuje się zgodnie z zasadą Flory'ego stałą wartość parametrów kinetycznych ($k_p = \text{const}$) dla wszystkich reakcji wzrostu łańcucha [1-3]. Dla procesu periodycznego prowadzonego w reaktorze zbiornikowym okresowym z idealnym wymieszaniem bilans masy składnika A (monomeru) przyjmuje postać:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_p[A][B] \quad (1)$$

gdzie [B] jest równe stężeniu aktywnych molekuł, a [A] stężeniu nieaktywnych monomerów.

Podejście takie jest uzasadnione w przypadkach, kiedy parametr kinetyczny k_p jest stały w czasie przebiegu całego procesu polimeryzacji. Jednak w niektórych przypadkach może dochodzić do zmiany parametrów kinetycznych na przykład w wyniku zmiany lepkości środowiska reakcyjnego, co może mieć znaczący wpływ na szybkość procesu

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel./fax 77 401 67 20, email: tadeusz@uni.opole.pl

polimeryzacji [4-6]. Niezbędne w takiej sytuacji staje się uwzględnienie tych zmian lepkości w równaniach opisujących kinetykę procesu polimeryzacji, co znacznie komplikuje równania bilansu masy układu.

Wyniki badań

Z danych literaturowych wynika, że w układach rzeczywistych podczas przebiegu procesów polimeryzacji bardzo często dochodzi do zmiany lepkości środowiska reakcyjnego, czego przykładem jest polimeryzacja żyjąca 2-fenyl-2-oksazoliny [7]. Konieczność uwzględnienia zmian lepkości powoduje, że układy równań bilansu masy (1), opisujące kinetykę polimeryzacji mają zwykle dość złożoną postać, często trudną do rozwiązania ze względu na dużą liczbę nieznanymi parametrów kinetycznych. Reakcje zachodzące na etapie propagacji procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenyl-2-oksazoliny to nieodwracalne reakcje drugorzędowe typu $A+B \rightarrow C$. Ich kinetykę opisują więc równania o postaci:

$$r_i = k_{AB} C_A C_B \quad (2)$$

Zmiana lepkości przejawia się najczęściej jej wzrostem, co powoduje zmniejszenie liczbowych wartości stałych szybkości reakcji. Niezbędne staje się wówczas uwzględnienie zmian szybkości procesu polimeryzacji w równaniach kinetycznych opisujących ten proces, co powinno być uwzględniane w obliczeniach numerycznych. Jednak uwzględnienie zmiany lepkości podczas przebiegu polimeryzacji powoduje zmianę parametrów kinetycznych procesu, a tym samym znaczne skomplikowanie układu równań bilansowych. W niniejszej pracy zaproponowano rozwiązanie tego problemu przez zastosowanie cząstkowej stałej szybkości reakcji [8-11]. Znaczne uproszczenie obliczeń uzyskuje się, gdy stałą szybkości reakcji k_{AB} przedstawia się jako iloczyn cząstkowych stałych szybkości reakcji:

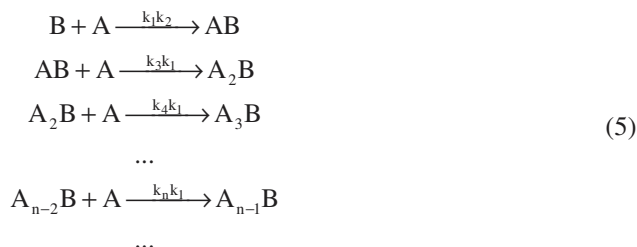
$$k_{AB} = k_A k_B \quad (3)$$

Otrzymujemy wówczas równanie (2) w postaci:

$$r_i = k_A k_B C_A C_B \quad (4)$$

gdzie stałe k_A i k_B przypisane odpowiednio reagentom A i B noszą nazwę cząstkowych stałych szybkości reakcji. Mimo że z formalnego punktu widzenia równania (2) i (4) opisują to samo, to równanie (4) jest znacznie dogodniejsze dla przeprowadzenia obliczeń numerycznych. Zaproponowana metoda daje możliwość grupowania i znacznego uproszczenia układów równań bilansowych, co skutecznie upraszcza zapis matematyczny.

W konsekwencji posunięcie takie daje możliwość określenia wszystkich parametrów kinetycznych w układzie. Oznaczając związki mieszaniny reakcyjnej odpowiednio jako monomer nieaktywny $A=C_1$, aktywny monomer $B=C_2$ i aktywne makromolekuły $A_{n-1}B=C_n$ (dla $n>1$) oraz wykorzystując równanie (3), można określić równania stechiometryczne analizowanego procesu:



Wykorzystując równania stechiometryczne (5), uzyskano równania bilansowe procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny:

$$\begin{cases}
 \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \sum_{i=2}^n k_i C_i \\
 \frac{dC_2}{dt} = -k_1 C_1 k_2 C_2 \\
 \frac{dC_m}{dt} = k_1 C_1 (k_{m-1} C_{m-1} - k_m C_m) \quad (m = 3, 4, \dots, n)
 \end{cases}
 \tag{6}$$

gdzie: C_1 - stężenie monomeru, C_2 - stężenie zainicjowanego monomeru, C_m - stężenie makromolekuł o długości łańcucha $m-1$.

W analogiczny sposób jak w prawie Hagen-Poiseuille'a przyjęto, że szybkość reakcji r jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości mieszaniny reakcyjnej η w ruchu laminarnym. Przyjęto również zgodnie z literaturą [12], że wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej η jest zależny od wzrostu liczbowo średniej masy molekularnej M_n powstającego polimeru:

$$\eta = \text{const } M_n
 \tag{7}$$

Założenie takie wynika ze wzrostu oddziaływań hydrodynamicznych w roztworze reakcyjnym, co jest spowodowane wzrostem liczbowo średniej masy molekularnej polimeru. Chcąc uwzględnić wpływ wzrostu lepkości na szybkość procesu polimeryzacji, wprowadzono współczynnik korekcyjny Z_i , pozwalający wyrazić cząstkową stałą szybkości reakcji k_i w postaci:

$$k_i = k_1 \cdot Z_i(M_n)
 \tag{8}$$

gdzie: k_i - cząstkowa stała szybkości reakcji i -tego składnika, k_1 - cząstkowa stała szybkości reakcji składnika C_1 , Z_i - współczynnik korekcyjny składnika i , M_n - liczbowo średnia masa molowa polimeru.

W pracy przyjęto najprostszą z możliwych form współczynnika korekcyjnego Z_i , wynikającą z oporów przepływu w ruchu laminarnym, a mianowicie:

$$Z_i(M_n) = \gamma \cdot \left(\frac{M_n}{M_0} \right)^{-p}
 \tag{9}$$

gdzie: p - parametr potęgowy, γ - stały współczynnik charakterystyczny dla analizowanej reakcji polimeryzacji, M_0 - masa molowa monomeru.

Równanie (9) określa bezwymiarowy współczynnik korekcyjny, w którym występują dwa parametry γ i p charakterystyczne dla danego procesu polimeryzacji. Jak wynika z równania (8), cząstkowa stała szybkości reakcji k_i jest funkcją liczbowo średniej masy molowej tworzącego się polimeru. W konsekwencji wprowadzenia współczynnika korekcyjnego Z_i (9) uzyskano znaczne uproszczenie układu równań bilansu masy (6) opisującego proces polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny oraz możliwość powiązania parametrów kinetycznych k_i z liczbowo średnią masą molową układu M_n :

$$k_i = k_i \cdot \gamma \cdot \left(\frac{M_n}{M_0} \right)^{-p} \quad (10)$$

W warunkach izotermicznych prowadzenia procesu polimeryzacji powyższe równanie ma jedynie trzy nieznanne parametry: k_i , γ i p , które można wyznaczyć na podstawie wyników badań eksperymentalnych i metod optymalizacyjnych.

Biorąc pod uwagę równania (7) i (10), otrzymano powiązanie explicite zmiany lepkości mieszaniny reakcyjnej z parametrami kinetycznymi procesu polimeryzacji o postaci:

$$\eta = \text{const} \cdot M_0 \left(\frac{k_i \cdot \gamma}{k_i} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (11)$$

Wprowadzając nową stałą λ zdefiniowaną:

$$\lambda = \gamma \cdot \text{const}^p \quad (12)$$

przekształcono powyższe równanie do postaci:

$$k_i = k_i \cdot M_0 \cdot \lambda \cdot \eta^{-p} \quad (13)$$

Równanie (13) wykazuje, że wzrost lepkości układu reakcyjnego powoduje spadek wartości cząstkowej stałej szybkości reakcji z każdym krokiem obliczeń numerycznych.

Analizy procesu polimeryzacji żyjącej dokonano na podstawie danych literaturowych opisujących proces polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny (PhOx) w roztworze acetonitrylu w reaktorze zbiornikowym okresowym z idealnym wymieszaniem. Kinetykę procesu polimeryzacji 2-fenylo-2-oksazoliny badano dla dwóch temperatur: $t_1 = 120^\circ\text{C}$ i $t_2 = 140^\circ\text{C}$ [7].

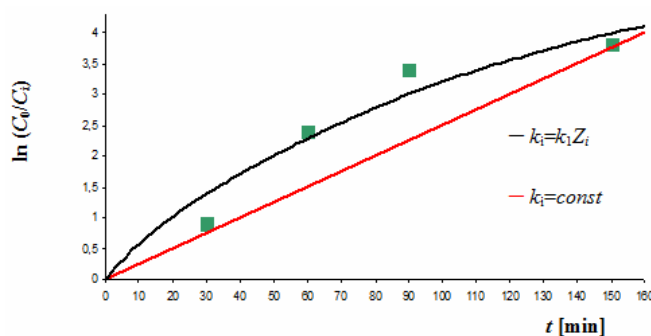
Obliczenia przeprowadzono, wykorzystując układ równań (6) oraz uwzględniając w każdym kroku obliczeniowym wpływ zmiany lepkości wynikającej ze wzrostu średniej masy molowej. Estymacji parametrów kinetycznych k_i dokonano na podstawie wyników badań eksperymentalnych dostępnych w literaturze, stosując numeryczną metodę optymalizacyjną simplexu. W metodzie optymalizacyjnej simplexu minimalizowano wartość funkcji celu S , określonej przez sumę kwadratów różnic wartości obliczonych O_i i wartości eksperymentalnych E_i :

$$S = \sum_{i=1}^b (O_i - E_i)^2 \longrightarrow \min \quad (14)$$

gdzie b - liczba danych empirycznych.

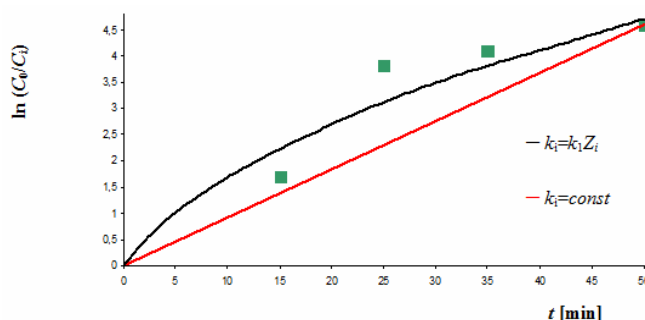
Wyestymowane parametry kinetyczne pozwoliły na wyznaczenie przebiegu funkcji $\ln(C_0/C_i)$ w czasie. Konsekwencją zaproponowanego modelu (6) oraz powiązania lepkości z parametrami kinetycznymi (11) była możliwość określenia wszystkich parametrów kinetycznych k_i procesu poprzez estymację tylko dwóch parametrów p i γ występujących w zależności (10). Tak więc dzięki zastosowaniu cząstkowej stałej szybkości reakcji oraz powiązaniu jej ze zmianami lepkości mieszaniny reakcyjnej wystarczy określić w pierwszej kolejności parametr k_i , a następnie dwa parametry p i γ .

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych dostępnych w literaturze [7] oraz przeprowadzonych obliczeń wyznaczono wartości parametrów kinetycznych analizowanych procesów, co zaprezentowano na rysunku 1. Rysunek ten przedstawia zależność zmiany stężenia monomerów opisanych wyrażeniem $\ln(C_0/C_i)$ w czasie t [min] w procesie polimeryzacji 2-fenyl-2-oksazoliny.



Rys. 1. Zmiany $\ln(C_0/C_i)$ w czasie dla procesu polimeryzacji 2-fenyl-2-oksazoliny w temperaturze 120°C: (→) prosta teoretyczna, gdy $k = \text{const}$; (—) obliczenia za pomocą modelu (6), gdy $k_i = k_i Z_i$; (■) dane doświadczalne [7]

Fig. 1. Dependence of the $\ln(C_0/C_i)$ on time t [min] during polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline in 120°C: (→) theoretical line, when $k = \text{const}$; (—) calculations using model (6), when $k_i = k_i Z_i$; (■) experimental data [7]



Rys. 2. Zmiany $\ln(C_0/C_i)$ w czasie dla procesu polimeryzacji 2-fenyl-2-oksazoliny w temperaturze 140°C: (→) prosta teoretyczna, gdy $k = \text{const}$; (—) obliczenia za pomocą modelu (6), gdy $k_i = k_i Z_i$; (■) dane doświadczalne [7]

Fig. 2. Dependence of the $\ln(C_0/C_i)$ on time t [min] during polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline in 140°C: (→) theoretical line, when $k = \text{const}$; (—) calculations using model (6), when $k_i = k_i Z_i$; (■) experimental data [7]

Wykorzystując uzyskane wyniki, dodatkowo wprowadzono współczynnik korelujący $\beta(\eta)$, uwzględniający wpływ lepkości na proces polimeryzacji i wyrażony równaniem:

$$\beta(\eta) = \frac{S_c - S_\eta}{S_c} \quad (15)$$

gdzie: $\beta(\eta)$ - współczynnik korelujący, $\beta(\eta) \in (0,1)$, S_c - wyniki obliczeń bez uwzględnienia zmian lepkości, S_η - wyniki obliczeń z uwzględnieniem zmian lepkości.

Liczbowa wartość współczynnika korelującego $\beta(\eta)$ zawarta w przedziale $(0,1)$ określa stopień odwzorowania wartości eksperymentalnych wartościami wyznaczonymi za pomocą modelu (6). Przy czym wartość minimalna osiągnięta jest w przypadku braku wpływu zmiany lepkości na szybkość polimeryzacji, a wartość maksymalna w przypadku pełnego odwzorowania wartości eksperymentalnych.

Linie ciągłe przedstawiają zależności obliczone za pomocą modelu (6) w dwóch przypadkach, przy jednakowej wartości stałej szybkości reakcji $k_i = \text{const}$ oraz przy stałej szybkości reakcji zależnej od średniej masy molekularnej polimeru $k_i = k_i Z_i$. Natomiast punkty przedstawiają zależności uzyskane z literatury [7]. Wykorzystując wyrażenie (15) oraz wyniki obliczeń podane na rysunkach 1 i 2, obliczono współczynniki korelujące $\beta(\eta)$ dla wartości eksperymentalnych i teoretycznych, uzyskując wyniki zamieszczone w tabeli 1.

Wartości funkcji celu S i współczynnika korelującego β

Tabela 1

Value of function S and correlating factor β

Table 1

Badany proces	S_c (gdy $k = \text{const}$)	S_η (gdy $k_i = k_i Z_i$)	$\beta(\eta)$
Polimeryzacja 2-fenylo-2-oksazoliny w temperaturze 120°C	1,912	0,480	0,749
Polimeryzacja 2-fenylo-2-oksazoliny w temperaturze 140°C	2,956	0,909	0,692

Wyniki przeprowadzonej analizy dla obu przypadków, tj. dla polimeryzacji 2-fenylo-2-oksazoliny w temperaturze 120 i 140°C, potwierdzają przypuszczenia autorów pracy [7], że różnice pomiędzy wynikami badań eksperymentalnych i teoretycznych wynikają ze wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej z postępowaniem reakcji zarówno dla procesu biegnącego w temperaturze 120°C, jak i 140°C. Uzyskane wyniki obliczeń wykazują znacznie lepsze przybliżenie przebiegu procesu niż stosowane w literaturze metody obliczania, zakładające jednakową wartość stałej szybkości reakcji w trakcie procesu polimeryzacji. Przy czym na podstawie uzyskanych wartości współczynników korelujących $\beta_{120} = 0,748$ i $\beta_{140} = 0,692$ widać, że większy wpływ lepkości na szybkość procesu polimeryzacji występuje w przypadku polimeryzacji w temperaturze 120°C.

Podsumowanie

W przedstawionej pracy zaproponowano uproszczenie zagadnienia wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny poprzez wprowadzenie cząstkowej stałej szybkości reakcji zdefiniowanej równaniem (3), której

użycie pozwala zredukować liczbę równań bilansu masy do liczby składników reagujących w układzie oraz pozwala na powiązanie parametrów kinetycznych procesu ze średnią masą molekularną tworzącego się polimeru i w konsekwencji z lepkością mieszaniny reakcyjnej.

Na podstawie danych literaturowych oraz przeprowadzonej analizy wyznaczono parametry kinetyczne analizowanego procesu oraz określono wpływ zmian lepkości środowiska reakcyjnego na szybkość polimeryzacji, co pozwoliło określić stopień odwzorowania wartości doświadczalnych dostępnych w literaturze przez wartości obliczone za pomocą zaproponowanego modelu (6).

Literatura

- [1] Flory P.J.: *Spatial configuration of macromolecular chains*. Nobel Lecture, December 11 1974.
- [2] Flory P.J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- [3] Saunders J.H. i Frisch K.C.: *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. Part II. Technology (High Polymer Vol. XVI). Interscience (Div. of J. Wiley), N. York 1964.
- [4] McKenna G.B., Hadziioannou G., Lutz P., Hild G., Strazielle C., Straupe C., Rempp P. i Kovacs A.J.: *Macromolecules*, 1987, **20**(3), 498-512.
- [5] Gaynor S.G., Edelman S. i Matyjaszewski K.: *Macromolecules*, 1996, **29**(3), 1079-1081.
- [6] Fox T.G. i Flory P.J.: *Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**(7), 2384-2395.
- [7] Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Paulus Renzo M., Thijs Hanneke M.L. i Hoeppener S.: *Polymer*, 2006, **47**(1), 75-84.
- [8] Król P. i Gawdzik A.: *Polymer J. Appl. Chem.*, 1998, **42**(3-4), 223-238.
- [9] Król P. i Gawdzik A.: *Polymer J. Appl. Chem.*, 1999, **43**(1-2), 107-124.
- [10] Król P.: *Studia nad kinetyką reakcji otrzymywania liniowych poliuretanów*. Rozprawy habilitacyjne nr 292. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1995.
- [11] Smoluchowski M.: *Z. Phys. Chem.*, 1917, **92**, 129-168.
- [12] Florjańczyk Z. i Penczek S. (red.): *Chemia polimerów*, tom I-III. Ofic. Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 1995.

EFFECT OF CHANGES VISCOSITY OF REACTION MIXTURE ON THE KINETICS OF FORMATION OF LINEAR LIVING POLYMER

Chair of Process Engineering, Opole University

Abstract: In the studies presented herein an attempt to include the impact of the increase in viscosity of the reaction mixture on the kinetics of living polymers formation was made and this effect should be included in the numerical calculations. The presented method of solving the equations system of mass balance allows a determination of values of the kinetic parameters of polymerization by introducing a correction factor and partial reaction rate constant. This move enabled a simplification of the mathematical expressions describing the polymerization process and a possibility of connecting the kinetic parameters with the average molar mass of the system and thus - with the viscosity of the reaction mixture. The presented method enables studies on the polymerization processes in cases, when the rate of reaction does not depend on the viscosity increase or rate of reaction depends on the viscosity increase and on the average molecular mass.

Keywords: kinetics of polymerizations, reaction rate constant, linear polymer, viscosity, living polymerization