

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. ГИНДИН, А. Д. АБКИН и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ
НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ БИНАРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. „Ацеотропные“ смеси

Дифференциальное уравнение, выражающее зависимость между концентрациями компонентов при бинарной сополимеризации, было выведено Alfrey и Goldfinger (1), Mayo и Lewis (2) и несколько позже Wall'ом (3) в следующем виде:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{A}{B} \frac{\alpha A + B}{\beta B + A}, \quad (1)$$

где A и B — концентрации мономеров; α и β — константы сополимеризации, выражающие относительную реакционную способность двух видов радикалов, образующихся в актах роста цепи. Alfrey и Goldfinger (1), а также Wall (3), исследуя уравнение (1), нашли соотношение концентраций компонентов A и B , при котором состав полимера $\frac{dA}{dB}$ равен составу исходной смеси $\frac{A}{B}$:

$$\frac{A}{A+B} = \frac{\beta-1}{(\beta-1) + (\alpha-1)}. \quad (2)$$

Wall предположил, что при полимеризации смеси компонентов, имеющей состав (2), в течение всего процесса будет образовываться сополимер такого же состава, как и исходная смесь; бинарная смесь компонентов, имеющая состав (2), была названа Wall'ом „ацеотропной“. Предположение Wall'a справедливо, но, по существу, им не доказано. Уравнение (2), полученное из дифференциального уравнения (1), дает только возможность заключить, что если в какой-либо момент реакции осуществится определенное соотношение между концентрациями компонентов, то в этот момент составы сополимера и исходной смеси будут одинаковы. Однако остается неизвестным, в каких случаях соотношение (2) может возникнуть в процессе реакции и будет ли это соотношение соблюдаться во времени.

Доказательство существования „ацеотропных“ смесей может быть дано следующим образом:

При интегрировании (1) получаем:

$$z^{m_1} \left(z - \frac{\beta-1}{\alpha-1} \right)^{m_2} = B \frac{z_0^{m_1}}{B_0} \left(z_0 - \frac{\beta-1}{\alpha-1} \right)^{m_2}, \quad (3)$$

где: $z = \frac{A}{B}$; $z_0 = \frac{A_0}{B_0}$; $m_1 = \frac{\beta}{1-\beta}$; $m_2 = \frac{1-\alpha\beta}{(1-\beta)(\alpha-1)}$; A_0 и B_0 — начальные концентрации компонентов.

Условие „ацеотропности“ может быть написано в следующем виде:

$$z = \frac{A}{B} = \text{const.} \quad (4)$$

Уравнение (3) превращается в уравнение (4) только в том случае, если

$$z_0 = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}. \quad (5)$$

При этом необходимым условием является

$$(\alpha - 1)(\beta - 1) > 0. \quad (6)$$

Если (5) выполняется, (3) принимает вид:

$$z = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} = z_0 = \text{const.} \quad (7)$$

Если равенство (5) не выполняется, то условие (7), как это видно из уравнения (3), никогда не может возникнуть, так как в этом случае левая часть уравнения (3) обратилась бы в нуль, в то время как правая часть при $z_0 \neq \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}$ в нуль обратиться не может (конечно, при $B \neq 0$).

II. „Предел“ полимеризации

Исследование уравнения интегрального состава (3) показывает, что в большинстве случаев оба компонента исчерпываются в ходе реакции одновременно, т. е. справедливо соотношение

$$\lim_{A, B \rightarrow 0} A/B = 0. \quad (8)$$

Однако в некоторых случаях исчерпывается (т. е. нацело вступает в реакцию) только один компонент, причем другой остается в системе в значительных количествах неиспользованным.

Уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$AB^{\frac{\alpha(1-\beta)}{\beta(1-\alpha)}} = M^{\frac{1-\beta}{\beta}} \left(A - \frac{\beta-1}{\alpha-1} B \right)^{\frac{\alpha\beta-1}{\beta(\alpha-1)}}, \quad (9)$$

где M — константа интегрирования:

$$M = \frac{z_0^{m_1}}{B_0} \left(z_0 - \frac{\beta-1}{\alpha-1} \right)^{m_2}. \quad (10)$$

Из уравнения (9) следует, что при $\alpha \neq 0$ справедливо соотношение (8), т. е. имеет место одновременное исчерпывание обоих компонентов. При $\alpha = 0$ (9) принимает вид:

$$M^{\frac{1-\beta}{\beta}} \left(A - \frac{\beta-1}{\alpha-1} B \right)^{1/\beta} = A, \quad (11)$$

$$\lim_{B \rightarrow 0} A = M^{-1}. \quad (12)$$

Таким образом, при $\alpha = 0$ (т. е. в том случае, когда компонент A в отдельности не полимеризуется, но полимеризуется совместно с компонентом B) возможно полное исчерпание компонента B , причем компонент A остается в системе в количестве M^{-1} . Реакция при этом останавливается ($\alpha = 0$)*.

* При $\beta = 1$ уравнение (9) превращается в тождество.

„Предел полимеризации“ L , выраженный в мол. долях от исходной смеси, может быть рассчитан из уравнения:

$$L = \frac{A_0 + B_0 - M^{-1}}{A_0 + B_0} \quad (13)$$

Необходимо отметить, что уравнения (12) и (13) справедливы только при $z_0 = \frac{A_0}{B_0} > \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}$, так как в противном случае константа M является мнимой величиной. При $\frac{A_0}{B_0} < \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}$ следует переименовать компоненты A и B и константы α и β ; в этом случае $\alpha_1 = \beta \neq 0$, и „предела полимеризации“ не будет.

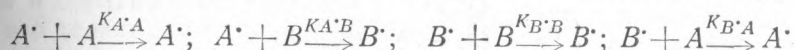
Исследование уравнения (9) показывает, что в тех случаях, когда $\alpha \neq 0$, но является малой величиной, концентрация компонентов B становится в ходе реакции весьма малой, в то время как концентрация компонента A еще велика. Это обстоятельство оказалось весьма существенным для объяснения „предела“ при сополимеризации бутадиена с винилцианидом или его производными (4, 5).

III. Внутримолекулярное распределение

Вопросом распределения мономерных единиц в макромолекуле сополимера занимались Alfrey и Goldfinger (1), а также Wall (3); однако выведенные ими функции распределения не дают возможности рассчитать долю любой структурной единицы в сополимере, образовавшемся из исходной смеси любого состава к данному моменту времени.

Назовем: 1) молекулу мономера, вошедшую в макромолекулярную цепь, — мономерной единицей; 2) часть макромолекулы, составленную из одинаковых мономерных единиц, — звеном (в зависимости от сорта мономерных единиц будем различать „А-звенья“ и „В-звенья“).

Рост макромолекулярной цепи осуществляется за счет 4 процессов:



(A и B — мономеры; $A \cdot$ и $B \cdot$ — радикалы с соответствующей концевой группой; K — константы скорости).

В результате этих процессов соответственно возникают следующие структуры: $A-A$; $A-B$; $B-B$; $B-A$. Структуры $A-B$ и $B-A$ в химическом отношении эквиваленты, однако их следует рассматривать отдельно, так как они возникают при различных элементарных актах роста цепи. Вероятность образования каждой из 4 структур определяется отношением скорости того элементарного акта, который приводит к образованию данной структуры, к сумме скоростей всех 4 актов; выразив соответствующие скорости и пользуясь соотношением стационарности процесса

$$K_{A \cdot B} A \cdot B = K_{B \cdot A} B \cdot A, \quad (14)$$

получаем следующие выражения для вероятностей структур:

$$f_{AA} = \frac{\alpha \left(\frac{A}{B}\right)^2}{\alpha \left(\frac{A}{B}\right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B}\right) + \beta}; \quad f_{AB} = f_{BA} = \frac{\left(\frac{A}{B}\right)}{\alpha \left(\frac{A}{B}\right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B}\right) + \beta};$$

$$f_{BB} = \frac{\beta}{\alpha \left(\frac{A}{B}\right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B}\right) + \beta}.$$

Из приведенных соотношений видно, что на статистическое распределение, обусловливаемое концентрациями компонентов, накладывается „принудительное“ распределение, обусловливаемое разной реакционной способностью радикалов A и B по отношению к мономерам A и B .

Простые рассуждения приводят к следующим выражениям для функций распределения:

$$F_{A_n} = f_{BA} \left(\frac{f_{AA}}{f_{AA} + f_{AB}} \right)^{n-1} \frac{f_{AB}}{f_{AA} + f_{AB}} \cdot n; \quad (15a)$$

$$F_{B_n} = f_{AB} \left(\frac{f_{BB}}{f_{BB} + f_{BA}} \right)^{n-1} \frac{f_{BA}}{f_{BB} + f_{BA}} \cdot n. \quad (15b)$$

Легко показать, что $\sum_{n=1}^{n=\infty} F_{A_n} + \sum_{n=1}^{n=\infty} F_{B_n} = 1$. F_{A_n} и F_{B_n} представляют собой молярную долю соответственно A -звеньев и B -звеньев, составленных из n мономерных единиц; так как при большой длине цепи отдельные макромолекулы можно считать неразличимыми, F_{A_n} и F_{B_n} выражают молярную долю данной структуры не только в макромолекуле, но и во всей массе сополимера. Для „ацеотропных“ смесей выражения (15) имеют интегральный характер, так как вероятности f постоянны в течение всего процесса; для „неацеотропных“ смесей выражения (15) являются дифференциальными. Интегральное выражение для функций распределения имеет вид:

$$F_{A_n}^* = \frac{\int_{A_0(B_0)}^{A(B)} F_{A_n}(dA + dB)}{(A_0 - A) + (B_0 - B)}; \quad (16a)$$

$$F_{B_n}^* = \frac{\int_{A_0(B_0)}^{A(B)} F_{B_n}(dA + dB)}{(A_0 - A) + (B_0 - B)}. \quad (16b)$$

Интегралы в (16) в общем виде взять нельзя, так как $A=f(B)$ не может быть выражена в явной форме. В целом ряде случаев можно с достаточной точностью представить $A=f(B)$ в виде линейной зависимости. При этом интегралы в (16) превращаются в степенные.

Функции распределения (15) могут быть преобразованы в форму более удобную для вычислений. Так как

$$f_{AA} + f_{AB} = a'; \quad (17a)$$

$$f_{BB} + f_{BA} = b', \quad (17b)$$

где a' и b' —молярные доли компонентов A и B в сополимере, то

$$F_{A_n} = \frac{f_{AB}^2}{a'^n} f_{AA}^{n-1} \cdot n, \quad (18a)$$

$$F_{B_n} = \frac{f_{AB}^2}{b'^n} f_{BB}^{n-1} \cdot n. \quad (18b)$$

Поступило
21/1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Alfrey and G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 205 (1944)
² F. R. Mayo and F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944)
³ F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2050 (1944). ⁴ А. Абкин, С. Медведев, Л. Гиндин, Тр. 3-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям (в печати). ⁵ Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, ЖФХ (1947).