

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. АБКИН

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 IX 1950)

Исследования в области совместной полимеризации, выполненные в течение последних лет, привели к установлению ряда количественных закономерностей, определяющих состав образующихся сополимеров, внутримолекулярное распределение, предел полимеризации в зависимости от природы мономеров и состава исходной смеси.

Результаты обширных исследований в этой области были в дальнейшем использованы для рассмотрения вопроса об относительной реакционноспособности различных мономеров по отношению к радикалам любого типа.

Исследованию кинетики сополимеризации уделялось мало внимания. Вместе с тем, рассмотрение этой проблемы представляет значительный интерес. Данная работа посвящена краткому рассмотрению этого вопроса.

При выводе кинетических уравнений была обсуждена начальная стадия полимеризации, когда концентрацию мономеров можно считать постоянной, а реакциями разветвления можно пренебречь.

Были учтены две скорости образования начальных активных центров и четыре скорости роста цепи. Для бимолекулярного механизма обрыва рассмотрены две возможности: 1) скорость обрыва не зависит от природы концевой группы растущей цепи и 2) скорость обрыва определяется природой полимерного радикала.

В данной статье рассматривается первая возможность.

Выведенные кинетические уравнения позволяют решить ряд актуальных вопросов общей теории полимеризации, причем основными параметрами для их решения являются начальные скорости реакции, экспериментальное определение которых в большинстве случаев не представляет труда.

Кинетические уравнения, описанные в литературе ⁽¹⁾, имеют весьма ограниченное значение вследствие того, что они содержат большое число неизвестных констант.

I. Уравнения общей скорости сополимеризации. При сополимеризации двух веществ скорость расходования мономеров А и В может быть описана дифференциальным уравнением:

$$-\frac{d(|A| + |B|)}{dt} = k_{A \cdot A} |A^\cdot| |A| + k_{A \cdot B} |A^\cdot| |B| + k_{B \cdot A} |B^\cdot| |A| + k_{B \cdot B} |B^\cdot| |B|, \quad (1)$$

где $k_{A \cdot A}$ и т. д. — константы скоростей элементарных актов роста цепи а $|A^\cdot|$ и $|B^\cdot|$ — концентрации полимерных радикалов с соответствующей концевой группой.

Принимая условия стационарности типа:

$$\omega_0 = (v_a + v_b) = k_\theta |R|^2, * \quad (2)$$

$$k_{A^\cdot B} |A^\cdot \parallel B| = k_{B^\cdot A} |B^\cdot \parallel A|, \quad (3)$$

где ω_0 — общая скорость инициирования, v_a и v_b — соответствующие скорости при раздельной полимеризации, k_θ — константа скорости обрыва, а

$$|R| = |A^\cdot| + |B^\cdot|, \quad (4)$$

и заменяя $|A^\cdot|$ и $|B^\cdot|$ их значениями из (2), (3) и (4), уравнение (1) принимает следующий вид:

$$-\frac{d(|A| + |B|)}{dt} = \omega = \frac{(v_a + v_b)^{1/2}}{k_\theta^{1/2}} k_{A^\cdot A} k_{B^\cdot B} \left[\frac{\alpha |A|^2 + 2 |A \parallel B| + \beta |B|^2}{k_{A^\cdot A} \beta |B| + k_{B^\cdot B} \alpha |A|} \right], \quad (5)$$

где $\alpha = k_{A^\cdot A} / k_{A^\cdot B}$ и $\beta = k_{B^\cdot B} / k_{B^\cdot A}$ **.

При рассмотрении полимеризации, инициированной перекисью бензоила, множитель перед квадратными скобками в уравнении (5) принимает вид:

$$1,42 \frac{k_u^{1/2}}{k_\theta^{1/2}} \lambda (|A| + |B|)^{1/2} \pi^{1/2} k_{A^\cdot A} k_{B^\cdot B} ***, \quad (6)$$

где $\lambda = k_u / k_u'$ — отношение констант скоростей инициирования за счет мономера А и, соответственно, В; π — концентрация перекиси.

Уравнение (5), а также уравнение (5) при учете (6) позволяют при известном λ рассчитать константу $\delta = k_{A^\cdot A} / k_{B^\cdot B}$. Знание этих величин достаточно для расчета по уравнению (5) любых бинарных систем в относительных единицах.

Если из дополнительных опытов известны абсолютное значение одной из индивидуальных констант скоростей роста, а также константа скорости обрыва, возникает возможность расчета абсолютных значений остальных трех констант скоростей роста, а также двух скоростей (в случае (6) — констант скоростей) инициирования непосредственно из кинетических данных. Для расчета этих величин из раздельной полимеризации необходимо выполнение весьма трудоемких исследований. Вычисленные нами для ряда мономеров абсолютные значения констант скоростей роста удовлетворительно согласуются с литературными данными, полученными при использовании других методов.

Расчет константы λ может быть легко произведен методом подбора из (9) или аналитическим путем.

II. Связь между скоростями раздельной и совместной полимеризации. Принимая концентрацию мономеров постоянной, т. е. $A_0 + B_0 = C_0$ и полагая в уравнении (5) с учетом (6) последовательно $A = 0$ и $B = 0$, получаем уравнения, описывающие

* Принято, что скорости совместного инициирования находятся в линейной зависимости от концентрации мономеров.

** Константы α и β известны для значительного числа мономерных пар.

*** Принято, что образование начальных активных центров RA^\cdot и RB^\cdot происходит в результате бимолекулярной реакции между молекулой перекиси и соответствующими молекулами мономера.

скорости раздельной полимеризации мономеров А и В:

$$\omega = 1,42 \frac{k_u^{1/2}}{k_\delta^{1/2}} k_{A \cdot A} |\pi|^{1/2} |c_0|^{3/2}, \quad (7)$$

$$\omega = 1,42 \frac{k_u^{1/2}}{k_\delta^{1/2}} k_{B \cdot B} |\pi|^{1/2} |c_0|^{3/2}. \quad (8)$$

После замены в уравнении (5) констант скоростей роста $k_{A \cdot A}$ и $k_{B \cdot B}$ их значениями из (7) и (8) получаем уравнение

$$\omega = \lambda (|A| + |B|)^{1/2} \frac{\omega_a \omega_b}{|c_0|^{1/2}} \left[\frac{\alpha |A|^2 + 2 |A| |B| + \beta |B|^2}{\omega_a \beta |B| + \lambda^{1/2} \omega_b \alpha |A|} \right]. \quad (9)$$

Если скорость инициирования находится в квадратной зависимости от концентрации мономеров, множитель перед квадратными скобками в уравнении (9) должен быть заменен на $\lambda (|A|^2 + |B|^2) \frac{\omega_a \omega_b}{|c_0|^2}$.

Уравнение (9) представляет значительный интерес, поскольку оно позволяет рассчитывать бинарные системы по скоростям раздельной полимеризации.

Расчет кинетических кривых скорость — состав, выполненный нами по (9) для различных мономерных пар, хорошо согласуется с экспериментом. Уравнение прямой может быть использовано для расчета констант α и β из кинетических данных. Это имеет особое значение в тех случаях, когда значения этих констант не могут быть найдены из состава. Уравнения (7) и (8) устанавливают простую зависимость между константами λ и δ :

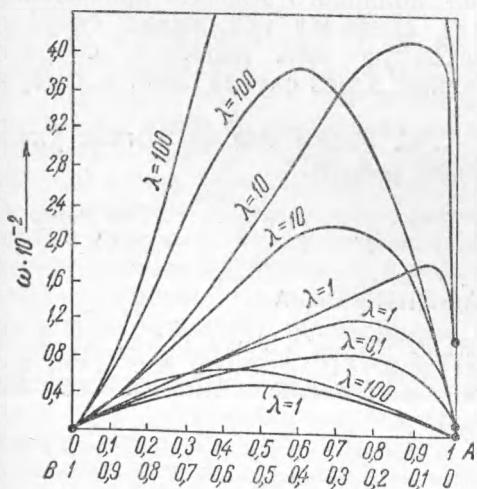


Рис. 2. $\alpha = 0,01$, $\beta = 0,01$

рол, бутадиен, метилметакрилат, винилцианид, метилакрилат, винилакрилат.

Эти, а также литературные данные об относительной реакционноспособности мономеров к радикалам любого типа (2) хорошо согласуются с расчетами энергии активации для различных реакций роста, выполненными Х. С. Багдасаряном (3).

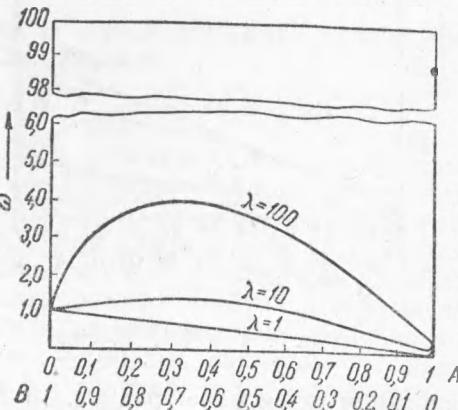


Рис. 1. $\alpha = 0,01$, $\beta = 100$

Уравнение (9) после преобразования в уравнение (10) для расчета констант α и β из кинетических данных. Это имеет особое значение в тех случаях, когда значения этих констант не могут быть найдены из состава. Уравнения (7) и (8) устанавливают простую зависимость между константами λ и δ :

$$\frac{\omega_a}{\omega_b} = \lambda^{1/2} \delta. \quad (10)$$

Знание константы δ для ряда пар (с одним общим мономером) при известной β достаточно для расчета относительной реакционноспособности различных радикалов.

Из экспериментальных данных найдено, что активность радикалов возрастает в ряду: стирил, метилметакрилат, винилцианид, метилакрилат, винилакрилат.

III. Кинетическое поведение мономеров при сополимеризации. Использование данных об относительной реакционноспособности мономеров и образующихся из них радикалов позволяет, пользуясь уравнением (9), описать наиболее типичные случаи зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси для мономеров различной природы.

1. Скорость взаимодействия мономера В с радикалом А[•] тем больше, чем более активирован вследствие делокализации связи мономер В и менее стабилизован радикал А[•]. Прибавление в систему незначитель-

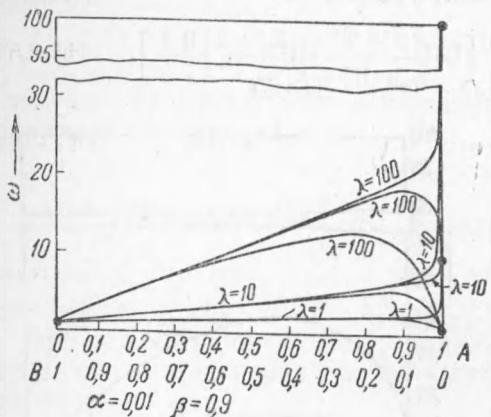


Рис. 3. $\alpha = 0,01$, $\beta = 0,9$

а В с радикалом А° тем больше, окализации связи мономер В и ление в систему незначительных количеств мономера В резко снижает, как это видно из рис. 1, общую скорость сополимеризации. На кривой возникает минимум. Скорость сополимеризации может быть, однако, увеличена за счет преимущественного инициирования на одном из мономеров. В этих случаях $\alpha < 1$, $\beta \gg 1$.

2. В ряде случаев, главным образом вследствие полярного эффекта, возникают условия, повышающие скорость взаимодействия малореакционноспособного мономера А со стабилизованным вследствие дело-

лизованным вследствие делокализации электрона радикалом В'. На рис. 2 и 3 даны расчетные кривые сополимеризации мономеров, отличающихся в большей или меньшей степени стремлением к чередованию при построении макромолекулы (в этом случае $\alpha < 1$ и $\beta < 1$). В зависимости от соотношения констант скоростей роста при раздельной полимеризации мономеров (константа δ), а также значения полярного эффекта прибавление в систему второго компонента (В) вызывает повышение скорости реакции (на кривой возникает максимум) или, наоборот, скорость реакции при этом падает. Рассмотренные здесь случаи нами подтверждены экспериментально.

Благодарю чл.-корр. АН СССР С. С. Медведева за ценные указания и советы при обсуждении данной работы.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
8 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. W. Melville, B. Noble and W. F. Watson, *Journ. Polym. Sci.*, **2**, 223 (1947). ² F. R. Mayo, F. M. Lewis and Ch. Walling, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1529 (1948). ³ Х. С. Багдасарьян, Исслед. в области высоком. соед., 1949, стр. 343.