

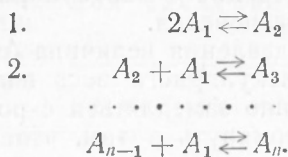
М. Г. ГОНИКБЕРГ

К ТЕОРИИ СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 8 VII 1952)

Известно, что приложение высокого давления благоприятствует протеканию химических реакций, сопровождающихся уменьшением объема. Это обусловлено как смещением равновесия давлением в сторону осуществления таких реакций, так и их ускорением. При одновременном протекании нескольких реакций наибольшее смещение равновесия претерпевает та реакция, у которой величина сжатия наибольшая. Это общее положение позволяет правильно интерпретировать вызываемое давлением изменение состава продуктов при сложных процессах (см., например, (1)).

В настоящей работе рассматривается влияние давления на равновесие и скорость ступенчатой полимеризации. Ступенчатой полимеризацией мы называем процесс полимеризации, протекающий через последовательное присоединение молекулы мономера к молекулам димера, тримера и т. д. по схеме:



Каждая ступень такой реакции сопровождается приблизительно одинаковым изменением объема  $\Delta v$  (на моль продукта реакции) (2).

Напишем константы равновесия реакций 1 и 2:

$$K_1 = \frac{[A_2]}{[A_1]^2}, \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[A_3]}{[A_1][A_2]}, \quad (2)$$

где  $[A_1]$ ,  $[A_2]$  и  $[A_3]$  — равновесные молярные доли  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ . Деля (1) на (2), получаем:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[A_2]^2}{[A_1][A_3]} = \left( \frac{[A_2]}{[A_3]} \right)^2 \frac{[A_3]}{[A_1]}. \quad (3)$$

Напомним зависимость константы равновесия от давления:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}. \quad (4)$$

Постоянство значения  $\Delta v$  для первой и второй ступеней процесса означает, что  $K_1$  и  $K_2$  будут возрастать с увеличением давления таким образом, что их отношение останется постоянным:

$$\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_T = r = \text{const.}$$

Теперь перепишем (3):

$$\left(\frac{[A_3]}{[A_2]}\right)^2 = \frac{1}{r} \frac{[A_3]}{[A_1]}. \quad (5)$$

Уравнение (5) может быть использовано для установления величины  $r$  по экспериментальным данным о равновесных концентрациях мономера, димера и тримера (см. ниже).

Заменяя  $[A_3]/[A_1]$  через  $K_2[A_2]$  согласно (2), можно написать:

$$\frac{[A_3]^2}{[A_2]^3} = \frac{K_2^2}{K_1}. \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \ln \frac{[A_3]^2}{[A_2]^3} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что с увеличением давления содержание тримера при равновесии должно возрастать по сравнению с содержанием димера.

Для содержания продуктов со степенью полимеризации  $n$  и  $n-1$  находим:

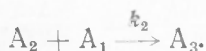
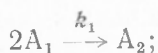
$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \ln \frac{[A_n]}{[A_{n-1}]^{n/n-1}} \right)_T = - \frac{\Delta v}{(n-1)RT}. \quad (8)$$

Из рассмотрения уравнения (8) следует, что повышение давления приводит к увеличению среднего молекулярного веса продуктов реакции при достижении равновесия.

По мере повышения давления величина  $\Delta v$  уменьшается; следовательно, возрастание молекулярного веса полимеров в условиях равновесия должно постепенно замедляться с ростом давления.

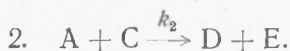
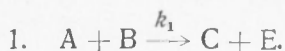
Наконец, следует упомянуть о том, что при давлениях порядка сотен и нескольких тысяч атмосфер сжимаемость полимеров уменьшается по мере увеличения их молекулярного веса. Это обстоятельство обуславливает некоторое уменьшение абсолютного значения  $\Delta v$ : так например, при высоком давлении изменение объема при образовании 1 моля тримера из 1 моля мономера и 1 моля димера становится меньше, чем при образовании 1 моля димера из 2 мол. мономера, и т. д. Вследствие этого может оказаться, что равновесная концентрация  $n$ -мера будет расти с увеличением давления быстрее, чем содержание полимеров со степенью полимеризации больше и меньше  $n$ . Иными словами, полимеры, полученные при ступенчатой полимеризации под давлением, могут быть более однородными по величине молекулярного веса, чем полученные в условиях низкого давления.

Сказанное выше относится к химическому равновесию ступенчатой полимеризации под давлением. Рассмотрим теперь вопрос о влиянии давления на скорость реакций:



Здесь  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакции, причем принято, что равновесие в обеих реакциях практически полностью сдвинуто вправо.

Кинетика подобного рода параллельно протекающих последовательных бимолекулярных реакций подверглась в последнее время <sup>(3)</sup> анализу в общей форме, а именно для реакций типа:



Не останавливаясь здесь на выводе соответствующих уравнений, укажем, что отношение концентраций продуктов реакций 2 и 1 ( $D/C$ ) возрастает с увеличением отношения  $k_2/k_1$  и произведения  $k_1 t$  (где  $t$  — время).

Напомним зависимость константы скорости реакции от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}, \quad (9)$$

где  $\Delta v^\ddagger$  — изменение объема при образовании переходного состояния. Для реакций присоединения  $\Delta v^\ddagger \simeq \Delta v$  (см. <sup>(4, 5)</sup>). Следовательно, отношение  $k_2/k_1$  в интересующем нас частном случае реакций ступенчатой полимеризации можно приближенно принять не зависящим от давления.

Возрастание давления приводит к увеличению  $k_1$ . Таким образом, в условиях, когда рассматриваемая система далека от равновесия, увеличение давления, как и увеличение продолжительности процесса, приводят к постепенному росту среднего молекулярного веса полимера.

В заключение проиллюстрируем приложимость выведенного нами уравнения (5) к экспериментальным данным Л. Ф. Верещагина и М. К. Матвеевой <sup>(6)</sup> о конденсации ацетона ( $A_1$ ) в диацетоновый ( $A_2$ ) и триацетоновый ( $A_3$ ) спирты при давлениях до 3000 атм. В табл. 1 приведены равновесные мольные доли  $[A_1]$ ,  $[A_2]$  и  $[A_3]$  по данным работы <sup>(6)</sup> и вычисленные по ним значения  $r = k_1/k_2$ .

Учитывая малую величину  $[A_3]$  при  $p = 1000$  атм., можно считать совпадение значений  $r$ , приводимых в табл. 1, достаточно удовлетворительным.

Таблица 1

Равновесие конденсации ацетона под давлением (20°, катализатор — гидроксид бария)

$p$ , атм.	$[A_1] \cdot 10^2$	$[A_2] \cdot 10^2$	$[A_3] \cdot 10^2$	$r$
1000	86,0	12,8	1,2	1,6
2000	78,4	19,6	2,0	2,45
2500	75,4	22,0	2,6	2,5
3000	73,6	23,1	3,3	2,2

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
4 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Б. Чернышев, В. С. Альтшулер, ДАН, 56, 495 (1947). <sup>2</sup> М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, ЖФХ, 26, 407 (1952). <sup>3</sup> A. A. Frost, W. C. Schwaner, J. Am. Chem. Soc., 74, 1268 (1952). <sup>4</sup> М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, ЖФХ, 23, 383 (1949). <sup>5</sup> М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, ЖФХ, 23, 1447 (1949). <sup>6</sup> Л. Ф. Верещагин, М. К. Матвеева, ЖФХ, 26, 680 (1952).