

УДК 66.095.2

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИИ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ*A. A. Дургарян*

Как уже сообщалось нами совместно с Бегиняном [1] наблюдается некоторое постоянство состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси не при эквивалентных соотношениях мономеров в сополимере при сополимеризации этихлоридрина с ацето- и бензонитрилом под действием некоторых катализаторов. Эти данные не подчиняются известному уравнению состава сополимеров Майо и Льюиса. Мы предполагали, что это объясняется тем, что имеет место влияние предыдущих групп на активность растущей концевой группы и что оно зависит от природы использованного катализатора. Выведенное на основе указанного предположения уравнение состава сополимеров удовлетворительно описывает полученные данные.

Нужно отметить, что то же уравнение получается если считать, что присоединение мономеров регулируется только катализатором, что предполагают в случае синтеза белков в организме.

Однако удовлетворительное описание экспериментальных данных этим уравнением не является доказательством того, что действительно механизм реакции является таким, каким предполагался при выводе данного уравнения. Возможно, что имеются и другие механизмы реакции, которые также могут приводить к уравнениям, которые удовлетворительно будут описывать экспериментальные закономерности.

Целью настоящей работы является рассмотрение некоторых возможных механизмов реакции сополимеризации, которые не рассмотрены в литературе и в случае которых можно дать истолкование полученным экспериментальным данным.

Имея ряд возможных объяснений этого явления, можно будет на основании дополнительных данных выбрать одно из них.

Кроме предполагаемого нами механизма причинами некоторого постоянства состава сополимера могут быть: а) в случае гетерогенных систем — избирательная адсорбция или абсорбция; б) избирательное комплексообразование с последующей реакцией данного комплекса, а не свободного мономера с растущей цепью; в) обратимость реакции роста цепи; г) иной, отличный от первого порядок реакции по мономерам при реакции роста цепи; д) наличие у катализатора двух центров.

Предположение в) уже рассмотрено несколькими исследователями и выведены соответствующие уравнения [3], поэтому оно не рассматривается. Предположения а) и б) также не рассматриваются, так как экспериментально можно установить, справедливы они или нет.

В настоящей статье рассматриваются случаи г) и д).

При катализической полимеризации возможен случай, когда катализатор имеет два центра [2], одним из которых может являться противоион, а другой может функционировать вблизи противоиона и растущей поли-

мерной цепи как источник мономеров путем координации с ним и может влиять на рост цепи путем пространственного и электростатического взаимодействия. Предполагается, что второй центр может находиться в разных состояниях, в зависимости от чего скорость расходования мономеров будет изменяться. Одним из таких состояний является координация компонентов полимерной цепи со вторым центром.

Вообще для вывода уравнения состава сополимера принимается, что в процессе полимеризации растущий ион с однотипной концевой единицей может находиться в двух или более различных состояниях, и превращение этих центров одного в другой происходит с некоторой закономерностью.

Для вывода уравнений состава сополимера принимается, что мономер M_2 не присоединяется к собственному активному центру m_2 , что растущий ион с единицей мономера M_1 в конце цепи m_1 может находиться еще и в другом состоянии, которое обозначим через m'_1 .

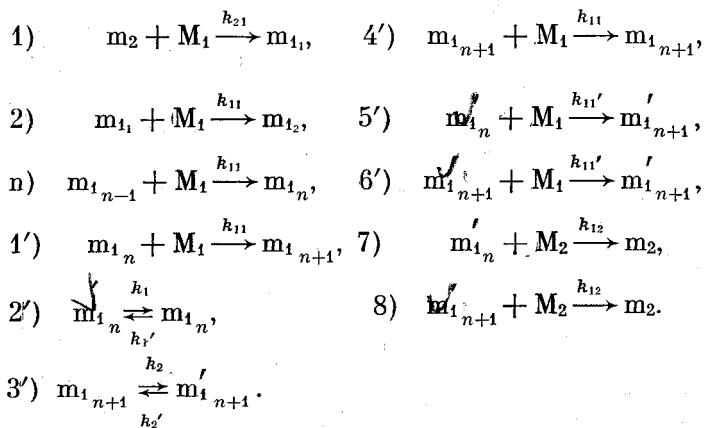
Можно предполагать, что превращение m_1 в m'_1 происходит: а) как необратимая мономолекулярная реакция и не зависит от строения конца цепи, т. е. от предыдущих групп; б) как необратимая мономолекулярная реакция, но константы мономолекулярных реакций зависят от строения конца цепи, т. е. от предыдущих структурных единиц; в) реакция протекает по б), но обратима; г) под действием мономера M_2 , без вхождения мономера в цепь сополимера.

Как видно из приведенного выше, случаи а) и б) являются частными случаями в), поэтому уравнение выведено для этого случая, так как из него можно получить остальные уравнения.

Для вывода уравнения принимается: 1) что превращение активного центра m_1 в m'_1 происходит только после того, как в конце цепи после единицы мономера M_2 находятся n мономерных единиц мономера M_1 , т. е. если концевая группа растущей цепи имеет строение m_2m_{1n} (где $n \geq 1$); 2) что константа скорости этого превращения отличается от константы превращения m_2m_{1n+1} активного центра, но константы превращения активных центров, содержащих более чем $n + 1$ единиц мономера, равны константе скорости превращения цепей, содержащих $n + 1$ единиц. Принимается также, что мономер M_2 не присоединяется к активному центру m_1 .

Таким образом, для вывода уравнения принимается следующая схема:

Схема I



Принимая, что имеет место квазистационарность активных центров, можно написать:

$$k_{12}[M_2]([m'_{1n}] + [m'_{1n+1}]) - k_{21}[m_2][M_1] = 0$$

$$\begin{aligned}
 k_1[m'_{1n}]k_1'[m'_{1n}] - k_{11}'[m'_{1n}][M_1] - k_{12}[m'_{1n}][M_2] &= 0 \\
 k_2[m_{1n+1}] + k_{11}'[m'_{1n}][M_1] - k_2'[m'_{1n+1}] - k_{12}[m'_{1n+1}][M_2] &= 0 \\
 k_{11}[m'_{1n}][M_1] + k_2'[m'_{1n+1}] - k_2[m_{1n+1}] &= 0.
 \end{aligned}$$

Если кинетическая цепь достаточно длинна, тогда отношение расхода мономеров будет равно:

$$\frac{\frac{d[M_1]}{d[M_2]} =}{\frac{nk_{21}[m_2][M_1] + k_{11}[M_1]([m_{1n}] + [m_{1n+1}]) + k_{11}[M_1] \cdot ([m'_{1n}] + [m'_{1n+1}])}{k_{12}[M_2] \cdot ([m'_{1n}] + [m'_{1n+1}])}}$$

Решение приведенных выше уравнений дает:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n + 1 + S(r_1 + r_b r_d) + r_b[M_1] - \frac{1 + \frac{r_b r_d S}{1 + r_1 S} + r_b[M_1]}{1 + \frac{r_a r_c S}{1 + r_1 S} + r_a[M_1]}, \quad (1)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}'}{k_{12}}, \quad r_a = \frac{k_{11}}{k_1}, \quad r_b = \frac{k_{11}}{k_2}, \quad r_d = \frac{k_2'}{k_{12}}, \quad r_c = \frac{k_1'}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Если мономолекулярные реакции 2') и 3') необратимы, тогда:

$$\begin{aligned}
 k_1' = k_2' = 0, \quad r_d = r_c = 0 \\
 \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n + 1 + r_1 S + r_b[M_1] - \frac{1 + r_b[M_1]}{1 + r_a[M_1]} \quad (2)
 \end{aligned}$$

или

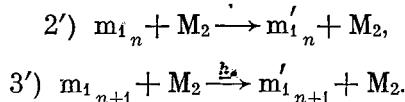
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n + r_1 S + r_a[M_1] \frac{1 + r_b[M_1]}{1 + r_a[M_1]} \quad (\text{случай (б)}). \quad (3)$$

Когда $r_a = r_b$, $n = 1$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + r_a[M_1] \quad (\text{случай (а)}). \quad (4)$$

Из полученных уравнений следует, что в случае, когда реакция сополимеризации протекает согласно схеме I, состав сополимера будет зависеть не только от соотношения мономеров, но также и от их абсолютных концентраций, и с уменьшением абсолютных концентраций мономеров количество мономера M_2 в сополимере будет увеличиваться.

Теперь рассмотрим случай д), когда в схеме I реакция 2') и 3') протекают следующим образом:

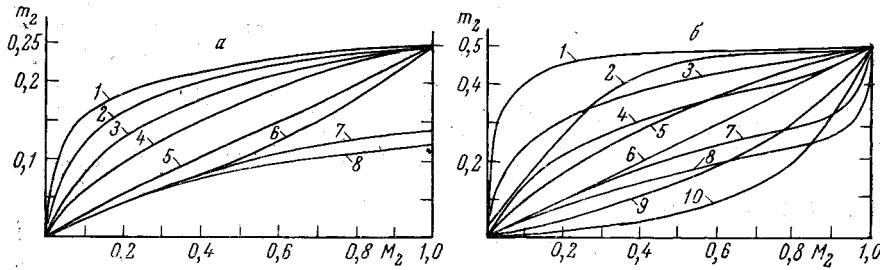


Используя аналогичным образом стационарность активных центров и принимая, что мономеры в основном расходуются только в реакции роста цепи, получаем следующее уравнение для зависимости состава сополимера от состава исходной смеси:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n + r_1 S + r_a S \frac{1 + r_b S}{1 + r_a S}. \quad (5)$$

Здесь обозначения те же, что и выше.

Нами рассмотрены некоторые случаи зависимости состава сополимера от состава исходной смеси с использованием последнего уравнения, которое приведено на рисунке, а. Как показывают приведенные зависимости, это уравнение также может удовлетворительно описывать данные,



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси: а — в случае уравнения (3) и следующих констант (n , r_1 , r_a и r_b):

1 — 3; 0,1; 0,5; 0,4; 2 — 3; 0,3; 0,5; 0,4; 3 — 3; 0,3; 1,0; 0,5; 4 — 3; 0,3; 2,0; 1,0;
5 — 3; 3,0; 1,0; 0,5; 6 — 3; 3,0; 2,0; 1,0; 7 — 6; 3,0; 1,0; 0,5; 8 — 7; 3,0; 1,0; 0,5;

б — в случае уравнения (7) и следующих констант:

1 — $r_1 = r'_1 = 0,4$; $c = 2$; 2 — $r_1 = r'_1 = 0,4$; $c = 0,2$; 3 — $r_1 = r'_1 = 5$; $c = 20$; 4 — $r_1 = r'_1 = 10$; $c = 20$; 5 — $r_1 = r'_1 = c = 1$; 6 — $r_1 = r'_1 = 2$; $c = 1$; 7 — $r_1 = r'_1 = 30$; $c = 20$;
8 — $r_1 = r'_1 = 100$; $c = 50$; 9 — $r_1 = r'_1 = 10$; $r'_1 = 5$; $c = 2$; 10 — $r_1 = r'_1 = 10$; $c = 0,2$.
 M_2 — молярная доля мономера M_2 в исходной смеси мономеров, m_2 — молярная доля мономера M_2 в сополимере

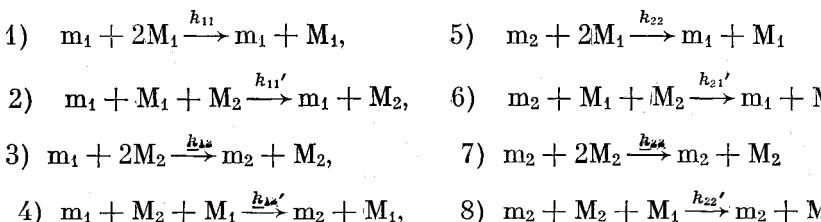
полученные при сополимеризации эпихлоргидрина с ацето- и бензонитрилом под действием смесей изопропилата алюминия с хлористым цинком или с хлористым алюминием как катализаторов.

Выведенные уравнения можно использовать для описания процесса получения стереорегулярных полимеров с различной степенью стереорегулярности и выявить причины этих явлений.

В тех случаях, когда полимеризуются сильно полярные мономеры в малополярных средах, в стабилизации иона и противоиона могут участвовать сильно полярные мономеры, и порядок реакции роста цепи относительно этих мономеров может быть выше первого. Возможно, что в случае нитрилов реакция присоединения к активному центру не может проходить без дополнительной координации молекул нитрила с другими молекулами. В качестве таких молекул могут функционировать сами мономеры. Имея в виду изложенное выше, нами рассмотрены следующие случаи третьего порядка реакции роста цепи.

1. Все реакции роста цепи являются реакциями третьего порядка. Имеет место стационарность активных центров и длина цепи велика. Реакции роста цепи протекают согласно схеме II.

Схема II



Уравнение стационарности ионов будет:

$$k_{21}[m_2][M_1]^2 + k_{21}'[m_2][M_1][M_2] - (k_{12}[M_2]^2 + k_{12}'[M_2][M_1])[m_1] = 0.$$

Отношение расхода мономеров будет:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(k_{11}[M_1]^2 + k_{11}'[M_1][M_2])[m_1] + (k_{21}[M_1]^2 + k_{21}'[M_1][M_2])[m_2]}{k_{22}[M_2]^2 + k_{22}'[M_1][M_2][m_2] + (k_{12}[M_2]^2 + k_{12}'[M_1][M_2])[m_1]}$$

В результате решения этих уравнений получаем:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + S \frac{r_1 S + r_1'}{1 + c_1 S}}{1 + \frac{1}{S} \frac{r_2 + r_2' S}{S + c_2}}, \quad (6)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_1' = \frac{k_{11}'}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad r_2' = \frac{k_{22}'}{k_{21}}$$

$$c_1 = \frac{k_{12}'}{k_{12}}, \quad c_2 = \frac{k_{21}'}{k_{21}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Когда $r_2 = r_2' = 0$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + S \frac{r_1 S + r_1'}{1 + c_1 S}. \quad (7)$$

Нами рассмотрены некоторые примеры зависимости состава сополимера от состава исходной смеси с использованием уравнения (7), которое приведено на рисунке, б.

2. Только реакции присоединения мономера M_2 с растущей цепью являются реакциями третьего порядка, и мономер M_2 не присоединяется к собственному иону. Для этого случая получается следующее уравнение:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + \frac{r_1 S}{[M_2] + c_1 [M_1]}.$$

Когда $k_{12} = 0$, т. е. не имеет места присоединение мономера M_2 к концу цепи под действием двух молекул M_2 , тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + \frac{r_1}{[M_2]}.$$

В последних случаях составы сополимеров будут зависеть не только от отношения концентраций мономеров, но и от их абсолютных концентраций. Чем ниже будет концентрация мономеров, тем меньшее количество мономера M_2 будет входить в сополимер, как это имеет место, когда реакция роста цепи мономера M_2 обратима.

Выводы

1. Рассмотрены некоторые случаи реакции сополимеризации, когда активный центр с однотипной концевой группой может находиться в двух различных состояниях, и выведены соответствующие уравнения зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров.

2. Рассмотрены некоторые случаи сополимеризации, когда реакция роста цепи является реакцией третьего порядка, и выведены соответствующие уравнения зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургариан, Р. М. Бегянин, Высокомолек. соед., 6, 362, 1964; Изв. АН АрмССР, Хим. науки, 18, 139, 1965.
2. J. Furukawa, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 40, 130, 1962; Chem. Abstrs., 57, 16837, 1962.
3. G. G. Lowry, J. Polymer Sci., 42, 465, 1960; I. E. Hazell, K. J. Join, Trans. Faraday Soc., 58, 176, 1962; C. Wallins, J. Polymer Sci., 16, 315, 1955.

ABOUT SOME POSSIBLE COPOLYMERIZATION MECHANISMS A. A. Durgaryan

Summary

It were considered some cases of copolymerization when propagation is the third order reaction and the active center with the same terminal group can be in two different states. The corresponding equations of copolymer compositions as function of composition of feed mixture were derived.