

УДК 678.1+678.13

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА
ПРИ ОБРАТИМОСТИ ВСЕХ РЕАКЦИЙ РОСТА ЦЕПИ*A. A. Дургарян*

Сделана попытка вывести уравнение состава сополимера, когда все реакции роста цепи при сополимеризации двух мономеров обратимы [1], однако при этом допущена неточность, что уже было отмечено [2]. Выведены также уравнения состава сополимера, когда обратима лишь часть реакций роста цепи [3, 4, 7].

Как уже отмечалось [3, 8], вывод уравнения состава сополимера при обратимости всех реакций роста цепи затруднен тем, что при составлении уравнения стационарности должны быть учтены все активные центры.

Для вывода этого уравнения нами принимается следующая схема:

$$\begin{aligned}
 1) & \sum_{i=1}^n m_{1_i} \sum_{i=1}^l m_{2_i} + M_1 \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{21}} \sum_{i=1}^l m_{2_i} m_{1_i} \\
 2) & \sum_{i=1}^l m_{2_i} m_{1_i} + M_1 \xrightleftharpoons[k_{11}]{k_{11}} \sum_{i=1}^l m_{2_i} m_{1_i} \\
 n) & \sum_{i=1}^l m_{2_i} m_{1_{n-1}} + M_1 \xrightleftharpoons[k_{11}]{k_{11}} \sum_{i=1}^l m_{2_i} m_{1_n} \\
 1') & \sum_{i=1}^l m_{2_i} \sum_{i=1}^n m_{1_i} + M_2 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{12}} \sum_{i=1}^n m_{1_i} m_{2_i} \\
 2') & \sum_{i=1}^n m_{1_i} m_{2_i} + M_2 \xrightleftharpoons[k_{22}]{k_{22}} \sum_{i=1}^n m_{1_i} m_{2_i} \\
 l) & \sum_{i=1}^n m_{1_i} m_{2_{l-1}} + M_2 \xrightleftharpoons[k_{22}]{k_{22}} \sum_{i=1}^n m_{1_i} m_{2_l}
 \end{aligned}$$

$\sum_{i=1}^n m_{1_i}$ обозначает все активные центры, содержащие в конце цепи единицы мономера M_1 . Аналогично $\sum_{i=1}^l m_{2_i} m_{1_i}$ обозначает сумму следующих активных центров: $m_{2_1} m_{1_1}$, $m_{2_2} m_{1_1}$, $m_{2_3} m_{1_1} \dots m_{2_e} m_{1_1}$. Все остальные активные центры обозначены таким же образом.

Принимается, что имеют место все явления, которые допускались при выводе обычного уравнения состава сополимера [5].

Для краткости обозначим $\sum_{i=1}^l m_{2i}m_{1i} = m_{1i}$;

$$\sum_{i=1}^l m_{2i}m_{1i} = m_{1i}; \quad \sum_{i=1}^n m_{1i}m_{2i} = m_{2i}; \quad \sum_{i=1}^l m_{2i} \sum_{i=1}^n m_{1i} =$$

$$= \sum_{i=1}^n m_{1i}; \quad \sum_{i=1}^n m_{1i} \sum_{i=1}^l m_{2i} = \sum_{i=1}^l m_{2i}.$$

Скорости вхождения в полимер мономеров M_1 и M_2 определяются уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21} \sum_{i=1}^l [m_{2i}][M_1] + k_{11} \sum_{i=1}^n [m_{1i}][M_1] - k_{21}'[m_{1i}] - k_{11}' \sum_{i=2}^n [m_{1i}]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} \sum_{i=1}^n [m_{1i}][M_2] + k_{22} \sum_{i=1}^l [m_{2i}][M_2] - k_{12}'[m_{2i}] - k_{22}' \sum_{i=2}^l [m_{2i}].$$

Отношение этих двух уравнений дает

$$I) \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{21} \sum_{i=1}^l [m_{2i}][M_1] + k_{11} \sum_{i=1}^n [m_{1i}][M_1] - k_{21}'[m_{1i}] - k_{11}' \sum_{i=2}^n [m_{1i}]}{k_{12} \sum_{i=1}^n [m_{1i}][M_2] + k_{22} \sum_{i=1}^l [m_{2i}][M_2] - k_{12}'[m_{2i}] - k_{22}' \sum_{i=2}^l [m_{2i}]}.$$

В стационарном состоянии реакции сополимеризации можно написать следующие уравнения:

$$II) \quad k_{21} \sum_{i=1}^l [m_{2i}][M_1] + k_{11}'[m_{1i}] + k_{12}'[m_{1i}m_{2i}] -$$

$$-(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{11}')[m_{1i}] = 0$$

$$III) \quad k_{11}[m_{1i}][M_1] + k_{11}'[m_{1i}] + k_{12}'[m_{1i}m_{2i}] -$$

$$-(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{11}')[m_{1i}] = 0;$$

$$IV) \quad k_{12} \sum_{i=1}^n [m_{1i}][M_2] + k_{22}'[m_{2i}] + k_{21}'[m_{2i}m_{1i}] -$$

$$-(k_{22}[M_2] + k_{21}[M_1] + k_{12}')[m_{2i}] = 0$$

Обозначим $[m_{12}]/[m_{11}] = \alpha$. Так как $[m_{12}]/[m_{11}] = [m_{13}]/[m_{12}] = \dots$ (см. [3]), то

$$\sum_{i=1}^{\infty} [m_{1i}] = [m_{11}]/(1 - \alpha) \quad (a)$$

аналогично

$$\sum_{i=1}^l [m_{2i}] = [m_{21}]^2 / ([m_{21}] - [m_{22}]) \quad (b)$$

Как уже было отмечено, $[m_{2i}]$ обозначает сумму концентраций следующих активных центров: $m_{11}m_{21}, m_{12}m_{21}, \dots, m_{1n}m_{21}$. Принимаем, что

молярная доля $m_{1,i}m_{2,i}$ активных центров в сумме $m_{2,i}$ равна молярной доле $m_{1,i}$ в сумме $\sum_{i=1}^n m_{1,i}$; следовательно, $[m_{1,i}, m_{2,i}] = [m_{2,i}](1 - \alpha)$ (б).

Аналогичным образом

$$[m_{1,i}m_{2,i}] = [m_{2,i}] \alpha (1 - \alpha) \quad (\Gamma)$$

и

$$[m_{2,i}m_{1,i}] = [m_{1,i}] ([m_{2,i}] - [m_{2,i}]) / [m_{2,i}] \quad (\Delta).$$

Используя уравнения (а) — (д), приводим замены в уравнениях I—IV.

$$\text{Ia)} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} =$$

$$= \frac{k_{21} \frac{[m_{2,i}]^2 [M_1]}{[m_{2,i}] - [m_{2,i}]} + k_{11} \frac{[m_{4,i}]^2 [M_1]}{[m_{4,i}] - [m_{4,i}]} - k_{21}' [m_{4,i}] - k_{11}' \frac{[m_{4,i}] [m_{4,i}]}{[m_{4,i}] - [m_{4,i}]}}{k_{12} \frac{[m_{4,i}]^2 [M_2]}{[m_{4,i}] - [m_{4,i}]} + k_{22} \frac{[m_{2,i}]^2 [M_2]}{[m_{2,i}] - [m_{2,i}]} - k_{12}' [m_{2,i}] - k_{22}' \frac{[m_{2,i}] [m_{2,i}]}{[m_{2,i}] - [m_{2,i}]}};$$

$$\text{IIa)} \quad k_{21} \frac{[m_{2,i}]^2 [M_1]}{[m_{2,i}] - [m_{2,i}]} + k_{12}' [m_{4,i}] + k_{12}' [m_{2,i}] (1 - \alpha) - (k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2] + k_{21}' [m_{4,i}]) = 0;$$

$$\text{IIIa)} \quad k_{11} [m_{4,i}] [M_1] + k_{11}' \frac{[m_{4,i}]^2}{[m_{4,i}]} + k_{12}' [m_{2,i}] \alpha (1 - \alpha) - k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2] + k_{11}' [m_{4,i}] = 0;$$

$$\text{IVa)} \quad k_{12} \frac{[m_{4,i}]}{1 - \alpha} [M_2] + k_{22}' [m_{2,i}] + k_{21}' [m_{4,i}] \left(1 - \frac{[m_{2,i}]}{[m_{2,i}]} - (k_{22} [M_2] + k_{21} [M_1] + k_{12}') \right) [m_{2,i}] = 0.$$

Вводя дополнительные следующие обозначения:

$$x = [m_{2,i}] / [m_{4,i}]; \quad y = \frac{[m_{2,i}]}{[m_{2,i}]}; \quad A = k_{11} [M_1]; \quad B = k_{21} [M_1];$$

$$C = k_{22} [M_2]; \quad D = k_{12} [M_2]; \quad k_1 = k_{11}'; \quad k_2 = k_{21}'; \quad k_3 = k_{22}'; \quad k_4 = k_{12}',$$

можем написать

$$\text{Ib)} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{Bx^2(1 - \alpha) + A(x - y) - k_2(x - y)(1 - \alpha) - k_1\alpha(x - y)}{D(x - y) + Cx^2(1 - \alpha) - k_4x(1 - \alpha)(x - y) - k_3xy(1 - \alpha)}$$

$$\text{IIb)} \quad Bx^2 + k_4\alpha(x - y) + k_4x(1 - \alpha)(x - y) - (A + D + k_2)(x - y) = 0;$$

$$\text{IIIb)} \quad A + k_1\alpha^2 + k_4x\alpha(1 - \alpha) - (A + D + k_1)\alpha = 0;$$

$$\text{IVb)} \quad Dx + k_3xy(1 - \alpha) + k_2(x - y)(1 - \alpha) - (C + B + k_4)x^2(1 - \alpha) = 0.$$

Подставляя значения x и y из уравнений II б и III б в уравнение I б, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{1}{(1 - \alpha)} \times \\ &\times \frac{k_4B(k_1\alpha - A)}{[Bk_4(k_1\alpha - A) - k_3B(k_1\alpha - A) + k_4(C - k_3)(k_1\alpha - A) - k_4k_2\alpha(C - k_3)] - k_3DB\alpha} \end{aligned}$$

или

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = (1 - \alpha) \left[1 - \frac{k_3}{k_4} + \frac{C - k_3}{B} \left(1 - \frac{k_2\alpha}{k_1\alpha - A} \right) \right] - \frac{k_3D\alpha}{k_4(k_1\alpha - A)}$$

Решением уравнений II б, III б и IV б получаем:

$$a^4[Bk_1^2(k_3 - k_4) + (k_3 - k_4 - C)(k_1 - k_2)k_1k_4] - a^3\{k_1B[(k_3 - k_4) \times \\ \times (2A + 2k_1 + D) + k_3D] + k_4(k_3 - k_4 - C)[(k_1 - k_2)(A + D + 2k_1) + \\ + k_1A] + k_4^2D(k_1 - k_2)\} + a^2\{B[(k_3 - k_4) \cdot (A^2 + k_1^2 + 4Ak_1 + \\ + AD + k_1D) + k_3D(A + k_1 + D)] + (k_3 - k_4 - C)k_4[A(A + D + 2k_1) + \\ + (k_1 - k_2)(2A + k_1 + D)] + k_4^2D(A + k_1 - k_2)\} - a\{AB[2(k_3 - k_4) \times \\ \times (A + k_1 + D) + k_4D] + k_4A[(k_3 - k_4 - C)(2k_1 + 2A + D - k_2) + \\ + k_4D]\} + A^2[(k_3 - k_4)(B + k_4) - k_4C] = 0.$$

Вводя следующие обозначения

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}; \quad \rho_{11} = \frac{k_{11}'}{k_{12}}; \quad \rho_{21} = \frac{k_{21}'}{k_{12}}; \\ \rho_{12} = \frac{k_{12}'}{k_{21}}; \quad \rho_{22} = \frac{k_{22}'}{k_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

получим:

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = (1 - a) \left[1 - \frac{\rho_{22}}{\rho_{12}} + \left(\frac{r^2}{S} - \frac{\rho_{22}}{[M_1]} \right) \left(1 - \frac{a\rho_{21}}{\rho_{11}a - r_1[M_1]} \right) \right] - \\ - \frac{\rho_{22}a[M_2]}{\rho_{12}\rho_{11}a - r_1[M_1]}; \quad a^4 \left[S \frac{\rho_{11}^2}{[M_2]} (\rho_{22} - \rho_{12}) + (\rho_{22} - \rho_{12} - \right. \\ \left. - r_2[M_2]) (\rho_{11} - \rho_{21}) - \frac{\rho_{11}\rho_{12}}{[M_2]^2} \right] - a^3 \left\{ S\rho_{11} \left[(\rho_{22} - \rho_{12}) \left(2r_1S + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{2\rho_{11}}{[M_2]} + 1 \right) + \rho_{22} \right] + (\rho_{22} - \rho_{12} - r_2[M_2]) \left[\frac{\rho_{12}}{[M_2]} (\rho_{11} - \rho_{21}) \cdot \left(r_1S + \right. \right. \\ \left. \left. + 1 + 2 \frac{\rho_{11}}{[M_2]} \right) + \frac{\rho_{11}}{[M_2]} \rho_{12}r_1S \right] + \frac{\rho_{12}^2}{[M_2]} (\rho_{11} - \rho_{21}) \right\} + a^2 \left\{ S \left[(\rho_{22} - \right. \right. \\ \left. \left. - \rho_{12}) \left(r_1^2S[M_1] + \frac{\rho_{11}^2}{[M_2]} + 4r_1S\rho_{11} + r_1[M_1] + \rho_{11} \right) + \rho_{22}(r_1[M_1] + \right. \right. \\ \left. \left. + \rho_{11} + [M_2]) \right] + (\rho_{22} - \rho_{12} - r_2[M_2]) \frac{\rho_{12}}{[M_2]} \cdot \left[r_1S(r_1[M_1] + [M_2] + 2\rho_{11}) + \right. \right. \\ \left. \left. + (\rho_{11} - \rho_{21}) \left(2r_1S + \frac{\rho_{11}}{[M_2]} + 1 \right) \right] + \frac{\rho_{12}^2}{[M_2]} (r_1[M_1] + \rho_{11} - \rho_{21}) \right\} - \\ - a \left\{ r_1S^2 [2(\rho_{22} - \rho_{12})(r_1[M_1] + \rho_{11} + [M_2]) + \rho_{12}[M_2]] + \frac{\rho_{12}}{[M_2]} r_1S [(\rho_{22} - \right. \\ \left. - \rho_{12} - r_2[M_2])(2\rho_{11} + 2r_1[M_1] + [M_2] - \rho_{21}) + \rho_{12}] \right\} + \\ + r_1^2S^2 [(\rho_{22} - \rho_{12})([M_1] + \rho_{12}) - \rho_{12}r_2[M_2]] = 0.$$

Решением последних двух уравнений получаем окончательное уравнение состава сополимера.

Ввиду сложности полученных уравнений, целесообразно, согласно конкретным условиям реакций, ввести соответствующие упрощения. Так, можно с некоторым приближением принять, что $\rho_{22} = \rho_{12} \equiv \rho_2$ и $\rho_{11} = \rho_{21} \equiv \rho_1$. Тогда получаются следующие уравнения:

$$V) \quad \frac{d[M_2]}{d[M_1]} = (1 - a) \left(\frac{r^2}{S} - \frac{\rho_2}{[M_1]} \right) \left(1 - \frac{a\rho_1}{\rho_1a - r_1[M_1]} \right) - \frac{a[M_2]}{\rho_1a - r_1[M_1]}$$

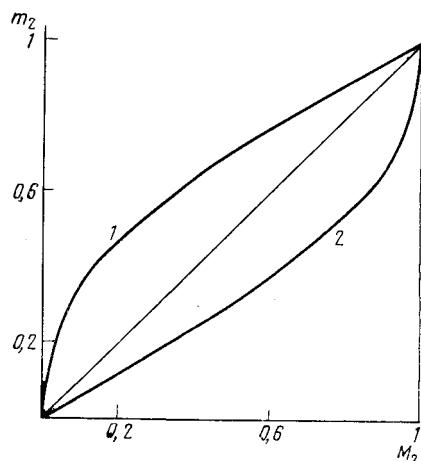
$$VI) \quad a^3\rho_1(r_1r_2 - 1) + a^2[(1 - r_1r_2)(r_1[M_1] + \rho_1 + [M_2]) - r_1r_2\rho_1 + r_1\rho_2] + \\ + a[r_1r_2(\rho_1 + 2r_1[M_1] + [M_2]) - r_1\rho_2 - r_1[M_1]] - r_1^2r_2[M_1] = 0.$$

В тех случаях, когда $r_1 r_2 = 1$, получается более простое уравнение. Для этого случая и если одновременно $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = 2$, $r_1 = 1$ и $\rho_1 = 2$, $\rho_2 = 1$ и $r_1 = 1$, и когда концентрации мономеров в исходной смеси изменяются так, что их сумма равна единице, рассчитаны зависимости состава сополимера от состава исходной смеси (см. рисунок).

Для первого случая рассчитана зависимость состава сополимера от абсолютных концентраций мономеров при их эквимолярном соотношении. Эти данные приведены ниже:

Концентрация мономера M_2 в реакционной смеси, мол. %	10	3	1	0,5	0,1
Молярная доля мономера M_2 в сополимере	0,49	0,46	0,39	0,30	0,09

Как и следовало ожидать, чем ниже концентрация мономеров, тем больше отклонение состава сополимера от состава сополимера с той же константой сополимеризации при отсутствии обратимости реакции.



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (уравнения V и VI), когда сумма концентраций двух мономеров в исходной смеси равна единице:

1 — $\rho_1 = 2$, $\rho_2 = 1$, $r_1 = 1 / r_2 = 1$; 2 — $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = 2$, $r_1 = 1 / r_2 = 1$.
 M_2 — Молярная доля мономера M_2 в исходной смеси, M_2 — молярная доля мономера M_2 в сополимере

Таким образом, для выяснения вопроса, имеет ли место обратимость реакции роста цепи при сополимеризации, можно исследовать также зависимость состава сополимера от абсолютных концентраций мономеров.

Желательно это сделать в двух или нескольких растворителях при ионной сополимеризации, так как в этих случаях растворитель тоже может влиять на состав сополимера, независимо от обратимости реакции. В этом случае, ввиду суммирования двух влияний растворителя, может иметь место отсутствие количественного соответствия экспериментальной закономерности с теоретической.

Конечно, зависимость состава сополимера от абсолютных концентраций мономеров не является однозначным доказательством того, что реакции роста цепи обратимы, так как возможны другие механизмы реакций с такими же закономерностями [6].

Выводы

Выведено уравнение состава сополимера, когда все реакции роста цепи обратимы.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
5 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

- R. M. Joshi, J. Sci. and Industr. Pres., B45, 553, 1956.
- F. S. Dainton, K. I. Ivin, Quart. revws., 12, 90, 1958.
- G. G. Lowry, J. Polymer Sci., 42, 463, 1960.
- Ch. Walling, J. Polymer Sci., 16, 315, 1955.
- X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 124.
- А. А. Дургариан, Высокомолек. соед., 8, 226, 1966.
- J. E. Hazell, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 58, 342, 1962.
- К. Бемфорд, У. Барб, А. Джениканс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. иностран. лит., 1961, стр. 182.

DERIVATION OF COPOLYMER COMPOSITION EQUATION WITH REVERSIBILITY OF ALL PROPAGATION REACTIONS

A. D. Durgaryan

Summary

It was derived the copolymer composition equation with reversibility of all propagation reactions.