

УДК 66.095.26:678.744

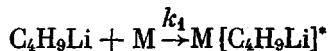
**ВЫВОД КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И МЕТОДИКА
РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. И. Миценгендлер

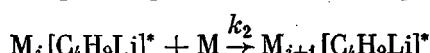
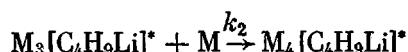
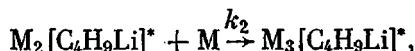
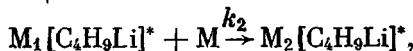
В опубликованной серии статей [1—6] по катализитической полимеризации и сополимеризации эфиров метакриловой кислоты бутиллитием не были представлены выводы основных кинетических уравнений и методика расчета ряда величин, использованных для установления закономерностей процесса. В данном сообщении мы восполняем этот пробел.

1. Выход некоторых уравнений гомогенной катализитической полимеризации при отсутствии квазистационарного состояния. Рассмотрим случай, когда процесс полимеризации описывается следующими четырьмя элементарными реакциями:

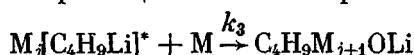
1. Зарождение центров полимеризации



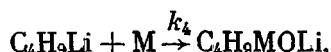
2. Рост полимерных цепей



3. Обрыв роста полимерных цепей на мономере



4. Взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к образованию неактивных молекул (гибель катализатора)



где $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ — катализатор; M — мономер; $\text{M}_i[\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}]^*$ — активный центр полимеризации; $\text{C}_4\text{H}_9\text{M}_{j+1}\text{OLi}$ — мертвый полимер и $\text{C}_4\text{H}_9\text{MOLi}$ — алкоголят. Концентрации первых трех обозначим буквами, соответственно: n , m и n^* . В этом случае процесс полимеризации описывается следующими дифференциальными уравнениями:

$$dn^* / d\tau = k_1 nm - k_3 n^* m \quad (1)$$

Если расход мономера в реакциях 1, 3 и 4 невелик по сравнению с таковым в реакции 2, то

$$-dm/d\tau = k_2 n^* m \quad (2)$$

Наконец,

$$-dn/d\tau = (k_1 + k_4)nm,$$

где k_1 , k_2 , k_3 и k_4 — соответственно, константы элементарных реакций; τ — продолжительность полимеризации.

Решение системы приведенных дифференциальных уравнений упрощается, если ввести новую переменную φ — условное время [8], связанное с обычным временем выражением:

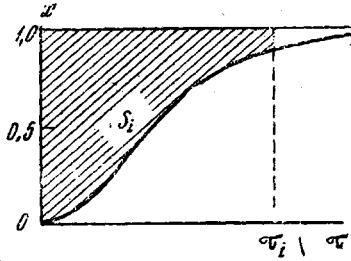


Рис. 1. Графическое построение для определения φ -условного времени полимеризации (τ — продолжительность и x — относительная глубина полимеризации)

ограниченная осью ординат, кинетической кривой полимеризации, ординатой, проходящей через абсциссу τ_i , и горизонтальной линией при 100%-ной глубине превращения (рис. 1).

Величина φ меняется от нуля, т. е. $x = 1$ при $\tau = 0$, до некоторой конечной величины $\varphi = \varphi_\infty$ при полном превращении, т. е. при $x = 1$ и $\tau = \infty$.

Если реакция не имеет предела и не достигает 100% ($x < 1$) при $\tau \rightarrow \infty$, то и $\varphi \rightarrow \infty$.

При делении уравнений (1) — (3) на m и замене $md\tau$ на $d\varphi$ получим

$$+dn^*/d\varphi = k_1 n - k_3 n^*, \quad (6)$$

$$-dm/d\varphi = k_2 n^*, \quad (7)$$

$$-dn/d\varphi = (k_1 + k_4)n. \quad (8)$$

Интегрирование уравнения (8) в пределах от n_0 (n_0 — начальная концентрация катализатора) до n и от нуля до φ дает

$$n = n_0 e^{-(k_1 + k_4)\varphi} \quad (9)$$

После подстановки значения n в уравнение (6) получим линейное уравнение первого порядка:

$$dn^*/d\varphi + k_3 n^* = k_1 n_0 e^{-(k_1 + k_4)\varphi}, \quad (10)$$

интегрирование которого приводит к следующей зависимости

$$n^* = \frac{k_1 n_0}{k_1 + k_4 - k_3} \{ -e^{-(k_1 + k_4)\varphi} + e^{-k_3\varphi} \} \quad (11)$$

Подставив в уравнение (7) значение n^* из уравнения (11), получим:

$$-dm/d\varphi = \frac{k_1 k_2 n_0}{k_1 - k_3 + k_4} \{ -e^{-(k_1 + k_4)\varphi} + e^{-k_3\varphi} \} \quad (12)$$

Интегрирование уравнения (12) в пределах от m_0 до m и от нуля до φ приводит к выражению:

$$m_0 - m = \frac{k_1 k_2 n_0}{k_1 - k_3 + k_4} \left[\frac{e^{-(k_1+k_4)\varphi}}{k_1 + k_4} - \frac{1}{k_1 + k_4} - \frac{e^{-k_3\varphi}}{k_3} + \frac{1}{k_3} \right],$$

которое после деления правой и левой частей на m_0 дает для относительной глубины полимеризации или степени превращения следующее уравнение:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{k_1 k_2 n_0}{(k_1 - k_3 + k_4) m_0} \left[\frac{e^{-(k_1+k_4)\varphi}}{k_1 + k_4} - \frac{e^{-k_3\varphi}}{k_3} + \frac{k_1 - k_3 + k_4}{k_3(k_1 + k_4)} \right] \quad (13)$$

В начальный период реакции, когда $(k_1 + k_4) \ll 0,6$ или $k_3 \ll 0,6$, экспоненты могут быть заменены тремя членами разложения их в ряд (погрешность составляет $< 6\%$).

$$\begin{aligned} e^{-(k_1+k_4)\varphi} &= 1 - \frac{(k_1 + k_4)\varphi}{1!} + \frac{(k_1 + k_4)^2 \varphi^2}{2!} - \frac{(k_1 + k_4)^3 \varphi^3}{3!} + \dots \\ e^{-k_3\varphi} &= 1 - \frac{k_3\varphi}{1!} + \frac{k_3^2 \varphi^2}{2!} - \frac{k_3^3 \varphi^3}{3!} + \dots \end{aligned}$$

В этих условиях после алгебраических упрощений уравнение (13) принимает следующий вид:

$$x \cong \frac{k_1 k_2 n_0}{2m_0} \varphi^2, \quad (14)$$

откуда

$$\varphi = \left(\frac{2x m_0}{k_1 k_2 n_0} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Дифференцируя уравнение (14), получим:

$$dx/d\varphi = \frac{k_1 k_2 n_0}{2m_0} \varphi \quad (16)$$

После подстановки значения $d\varphi$ и φ из уравнений (4) и (15) получим следующее уравнение относительной скорости реакции:

$$dx/d\tau = (2k_1 k_2 n_0 m_0)^{1/2} x^{1/2} (1 - x), \quad (17)$$

которое после интегрирования в пределах от нуля до x и от нуля до τ дает окончательное приближенное уравнение кинетики полимеризации:

$$\tau = (2k_1 k_2 n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}} \quad (18)$$

Легко убедиться, что к виду уравнения (18) можно прийти, допустив, что в уравнениях (1) и (3) значения вторых слагаемых $k_3 n^* m$ и $k_4 n m$, соответственно, не имеют существенного значения. В этом случае вывод уравнения (18) можно сделать, не прибегая к введению условного времени.

Уравнение (18) является уравнением прямой в координатах $\lg \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}}$

проходящей через начало координат (рис. 2), поэтому оказывается возможным вычислить значения k_1 и k_2 . Среднечисленный коэффициент полимеризации, очевидно, равен частному от деления количества прореаги-

ровавших молекул мономера на число активных и «мертвых» полимерных молекул или

$$\bar{P} = \frac{m_0 x}{n^* + r}, \quad (19)$$

где r — концентрация мертвых полимерных молекул. Для определения r уравнение $dr / d\tau = k_3 n^* m$, вытекающее из реакционной схемы 3, путем

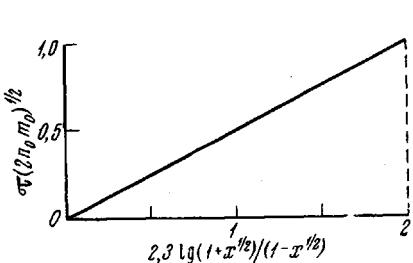


Рис. 2

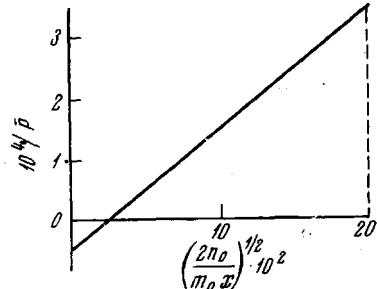


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\tau(2n_0 m_0)^{1/2}$ от $2.3 \lg (1+x^{1/2}) / (1-x^{1/2})$

Рис. 3. Зависимость $1 / \bar{P}$ от $(2n_0 / m_0 x)^{1/2}$

подстановок значений $d\tau$ и n^* из уравнений (4) и (11) приводят к виду:

$$\frac{dr}{d\varphi} = \frac{k_1 k_3 n_0}{k_1 - k_3 + k_4} \left\{ e^{-k_3 \varphi} - e^{-(k_1+k_4)\varphi} \right\}, \quad (20)$$

и интегрируют:

$$r = \frac{k_1 k_3 n_0}{k_1 - k_3 + k_4} \left\{ \frac{1}{k_1 + k_4} (e^{-(k_1+k_4)\varphi} - 1) - \frac{1}{k_3} (e^{-k_3 \varphi} - 1) \right\} \quad (21)$$

Также как и при выводе уравнения (14) экспоненциальные члены в уравнениях (11) и (21) заменим первыми тремя членами разложения их в ряд.

$$\text{Тогда } n^* = k_4 n_0 \left\{ \varphi - \frac{1}{2} (k_1 - k_3 + k_4) \varphi^2 \right\} \quad (22)$$

и

$$r = \frac{1}{2} k_1 k_3 n_0 \varphi^2, \quad (23)$$

а сумма «живых» и «мертвых» полимерных молекул будет:

$$n^* + r = k_4 n_0 \left\{ \varphi - \frac{1}{2} (k_1 + k_4) \varphi^2 \right\} \quad (24)$$

После подстановки значения φ из уравнения (15) получим:

$$n^* + r = (2k_1 m_0 n_0 x / k_2)^{1/2} - \frac{k_1 + k_4}{k_2} x m_0$$

Подставив значения $n^* + r$ в уравнение (19), получим зависимость между средним коэффициентом полимеризации, глубиной превращения и начальными концентрациями мономера и катализатора:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{2n_0}{m_0 x} \right)^{1/2} - \frac{k_1 + k_4}{k_2} \quad (25)$$

Уравнения (18) и (25) были использованы как основные уравнения при исследовании кинетики реакции полимеризации эфиров метакриловой кислоты.

Уравнение (25) в координатах $1/\bar{P} - \left(\frac{2n_0}{m_0x}\right)^{\frac{1}{2}}$ является уравнением

прямой, непроходящей через начало координат (рис. 3) и отсекающей в отрицательной четверти отрезок $-1/\bar{P} = (k_1 + k_4)/k_2$. Угол наклона прямой на рис. 3 дает отношение $\beta = (k_1/k_2)^{\frac{1}{2}}$, а на рис. 2 — частное ($a = 1/k_1k_2$) от деления единицы на произведение констант зарождения центров полимеризации и роста цепей, откуда $k_1 = \beta/a$ и $k_2 = 1/a\beta$.

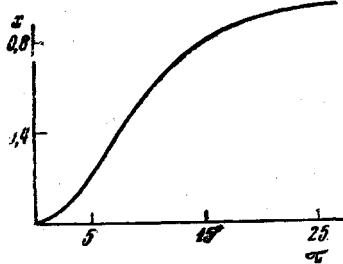


Рис. 4

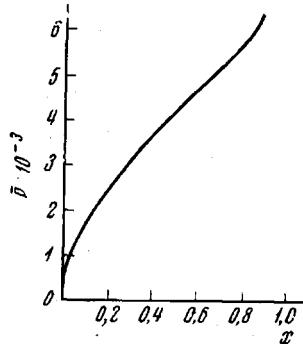


Рис. 5

Рис. 4. Кинетическая кривая, рассчитанная по уравнению:
 $k_1 = 0,004$; $k_2 = 1000$; $m_0 = 1$ и $n_0 = 0,005$ моль/л

Рис. 5. Зависимость среднего коэффициента полимеризации от глубины превращения, рассчитанной по уравнению: $k_1 = 0,004$; $k_2 = 1000$; $k_4 = 0,046$ при $m_0 = 1$ и $n_0 = 0,005$ моль/л

Зная величины k_1 и k_2 и отрезок ординаты, не трудно вычислить константу k_4 .

Например, из рис. 2 $a = 1/2$; из рис. 3 $\beta = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-3}$;
 $k_1 = \beta/a = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 4 \cdot 10^{-3}$; $k_1 = 0,004$.

$$k_2 = 1/a\beta = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-4}} = 10^3; k_2 = 1000.$$

Из рис. 3 отрезок $(k_1 + k_4)/k_2$ равен $0,5 \cdot 10^{-4}$; следовательно, $k_4 = 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot k_2 - k_1 = 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 - 0,004 = 0,05 - 0,004 = 0,046$; $k_4 = 0,046$. Расчетные кривые кинетики полимеризации и зависимости среднего коэффициента полимеризации от глубины превращения получают подстановкой в уравнения (18) и (25) полученных значений k_1 , k_2 и k_4 при определенных концентрациях мономера (m_0) и катализатора (n_0). Задаваясь различными значениями относительной глубины полимеризации, вычисляют продолжительность реакции τ и средний коэффициент полимеризации. Ниже приведены величины τ и \bar{P} для построения расчетной кривой на рис. 4 и 5 при $m_0 = 1$ и $n_0 = 0,005$ моль/л.

x	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,98	1,0
τ , мин.	2,2	3,4	4,8	6,1	7,3	8,8	10,3	12	14,3	18	21,4	26,2	—
$\bar{P} \cdot 10^3$	1,18	1,72	2,54	3,16	3,75	4,3	4,83	5,26	5,74	6,2	—	—	6,66

Заметим, что выведенные уравнения (14), (18), (22), (23) и (25) справедливы при условии, когда система не достигает квазистационарного состояния и константа скорости реакции роста существенно больше констант скоростей остальных элементарных реакций, т. е. когда существует неравенство $k_2 \gg k_1, k_3$ и k_4 .

Для случая полимеризации алкилметакрилатов можно рассчитать долю расхода катализатора на элементарные реакции зарождения центров полимеризации и образования алкоголятов. Экспериментально показано, что реакция обрыва роста цепей не играет существенной роли, т. е. $k_3 \ll k_1 + k_4$, и что справедливо условие $(k_1 + k_4)\varphi \leq 0,6$. В этом случае уравнение (11) принимает вид:

$$\frac{n^*}{n_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_4} [1 - e^{-(k_1+k_4)\varphi}] \quad (26)$$

Относительная доля расхода катализатора на реакцию образования алкоголята равна:

$$\frac{n_0 - n - n^*}{n_0} = 1 - \frac{n}{n_0} - \frac{n^*}{n_0}$$

После подстановки значения n / n_0 и n^* / n_0 из уравнений (10) и (26) получаем:

$$\frac{n_0 - n - n^*}{n_0} = \frac{k_4}{k_1 + k_4} [1 - e^{-(k_1+k_4)\varphi}] \quad (27)$$

Чтобы вычислить n^* / n_0 и $(n_0 - n - n^*) / n_0$ из уравнений (26) и (27), необходимо знать $e^{-(k_1+k_4)\varphi}$. Для этого подставим n^* из уравнения (25) в дифференциальное уравнение (2) реакции роста цепей:

$$-dm/d\varphi = \frac{k_1 k_2 n_0}{k_1 + k_4} [1 - e^{-(k_1+k_4)\varphi}]$$

и проинтегрируем в пределах от m_0 до m и от нуля до φ :

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{k_1 k_2 n_0}{(k_1 + k_4) m_0} \left[\varphi - \frac{1}{k_1 + k_4} (1 - e^{-(k_1+k_4)\varphi}) \right] \quad (28)$$

Уравнение (28) можно представить в виде:

$$\frac{(k_1 + k_4)^2}{k_1 k_2} \cdot \frac{m_0}{n_0} x + 1 = (k_1 + k_4)\varphi + e^{-(k_1+k_4)\varphi} = B \quad (29)$$

Так как величины констант элементарных реакций и начальных концентраций m_0 и n_0 известны, то, задаваясь значениями относительной глубины полимеризации (x) в уравнении (28), определяют численное значение суммы B .

С помощью таблиц для показательных функций методом подбора находят значение $e^{-(k_1+k_4)\varphi}$, при котором сумма $(k_1 + k_4)\varphi + e^{-(k_1+k_4)\varphi} = B$.

Таким способом вычисляют значения $e^{-(k_1+k_4)\varphi}$ при глубине полимеризации от $x = 0$ до $x = 1$. Подстановка полученных значений в уравнения (26) и (27) дает относительную долю расхода катализатора на реакцию зарождения центров полимеризации и образование алкоголятов при любой заданной глубине полимеризации.

Зависимость $n^* / n_0 = f(x)$ может быть проверена на основании экспериментальных данных о среднем коэффициенте полимеризации, так как

$$\bar{P} = \frac{m_0 - m}{n^* + r} \text{ или } \frac{n^* + r}{n_0} = \frac{m_0 - m}{\bar{P} n_0} = \frac{x m_0}{\bar{P} n_0} \quad (30)$$

В значениях n^* / n_0 , полученных из уравнения (29), не предусмотрено наличие незначительной концентрации мертвых полимеров (r). Поэтому величина n^* / n_0 будет всегда несколько выше, чем n^* / n_0 , определяемая из зависимости (30).

Рассмотрим другой крайний случай, когда константа скорости реакции роста цепей k_2 невелика по сравнению с константами k_1 , k_3 и k_4 [4]. При таком соотношении величина условного времени может оказаться большой и окажется справедливым соотношение: $(k_1 + k_4)\varphi \geq 5$ и $k_3\varphi \geq 5$; поэтому значения экспоненциальных членов в уравнениях (11), (13), (20) и (21) можно принять равными нулю. Тогда перечисленные уравнения принимают вид:

$$n_{\infty}^* = 0; x_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_3(k_1 + k_4)} \cdot \frac{n_0}{m_0}; r_{\infty} = \frac{k_1 n_0}{k_1 + k_4}$$

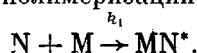
$$\bar{P} = \frac{k_1 + k_4}{k_1} \cdot \frac{m_0}{n_0} \text{ или } x_{\infty}/\bar{P} = \frac{k_1}{k_1 + k_4} \cdot \frac{n_0}{m_0}$$

Следовательно, если скорость роста цепей относительно невелика, а исходный катализатор и активные центры полимеризации реагируют с заметной скоростью с мономером, образуя неактивные в полимеризации соединения, то глубина полимеризации должна достигать предела (x_{∞}), величина которого обусловлена соотношением констант и начальных концентраций катализатора и мономера. При наличии экспериментальных данных о величине предельной глубины и коэффициента полимеризации при различном соотношении n_0/m_0 по наклону прямой в координатах $x_{\infty} - n_0/m_0$ можно вычислить значение $\alpha' = k_1 k_2 / k_3(k_1 + k_4)$, а по наклону прямой в координатах $x_{\infty}/\bar{P} - n_0 m_0$ значение $\beta' = k_1 / (k_1 + k_4)$.

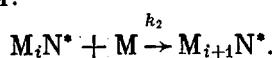
$$\text{Очевидно, } \frac{k_2}{k_3} = \frac{\alpha'}{\beta'} \text{ и } \frac{k_4}{k_1} = 1/\beta' - 1.$$

Для суждения о величине каждой константы необходимо иметь сведения о кинетике реакции при значениях φ , когда $(k_1 + k_4)\varphi \leq 0,6$ и $k_3\varphi \leq 0,6$. При условии существенной роли реакции обрыва роста цепей аналогичные кинетические закономерности получаются, если допустить, что активные центры «гибнут» в результате их изомеризации или реагируя с мономером и полимером так же, как и исходный катализатор бутиллитий. В этом случае процесс описывается следующими элементарными реакциями:

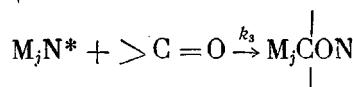
1. Зарождение центров полимеризации:



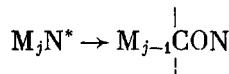
2. Рост полимерных цепей:



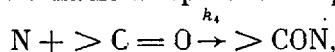
3. Обрыв растущих цепей по связи C=O мономера и полимера:



или изомеризация (молекулярный обрыв).



4. «Гибель» бутиллития на мономере и полимере:



где N — бутиллитий, M — мономер, $M_i N^*$ — активные центры и $>C=O$ — карбонильные группы в полимере и мономере, а кинетика реакции полимеризации — следующей системой дифференциальных уравнений:

1. Общий расход катализатора (бутиллития)

$$-\frac{dn}{d\tau} = k_1 nm + k_4 nm_0. \quad (34)$$

2. Образование и гибель центров полимеризации

$$\frac{dn^*}{d\tau} = k_1 n m - k_3 n^* m_0. \quad (32)$$

3. Рост полимерных цепей

$$-\frac{dm}{d\tau} = k_2 n^* m. \quad (33)$$

4. Образование «мертвого» полимера

$$\frac{dr}{d\tau} = k_3 n^* m_0. \quad (34)$$

Для решения системы дифференциальных уравнений вводятся следующие упрощения: а) допускается, что расход бутиллития на образование активных центров невелик, поэтому первым членом в уравнении (31) можно пренебречь, и значение m является величиной постоянной, равной некоторому среднеквадратичному значению, т. е.

$$m = \left[\frac{(m_0^2 + m_\infty^2)}{2} \right]^{1/2} = am_0, \text{ где } m_\infty \text{ — концентрация мономера после}$$

того, как наступил «предел» полимеризации.

Тогда уравнения (31) и (32) принимают вид:

$$-\frac{dn}{d\tau} = k_4 n m_0, \quad (35)$$

$$\frac{dn^*}{d\tau} = ak_1 m_0 n - k_3 m_0 n^*. \quad (36)$$

Интегрирование уравнения (35) дает:

$$n = n_0 e^{-k_4 m_0 \tau} \quad (37)$$

После подстановки значения n из уравнения (37) в уравнение (36) получается линейное уравнение первого порядка

$$\frac{dn^*}{d\tau} + k_3 m_0 n^* = ak_1 n_0 m_0 e^{-k_4 m_0 \tau} \quad (38)$$

Интегрирование уравнения (38) дает зависимость

$$n^* = \frac{ak_1 n_0}{k_4 - k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - e^{-k_4 m_0 \tau}) \quad (39)$$

При подстановке значения n^* в уравнение (33) получаем уравнение скорости полимеризации

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{ak_1 k_2 n_0 m}{k_4 - k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - e^{-k_4 m_0 \tau}),$$

откуда

$$-\frac{dm}{m} = \frac{ak_1 k_2 n_0}{k_4 - k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - e^{-k_4 m_0 \tau} d\tau)$$

Интегрируя последнее выражение, получаем

$$\ln \frac{m}{m_0} = \ln(1-x) = \frac{ak_1 k_2 n_0}{(k_4 - k_3)m_0} \left[\frac{1}{k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - 1) - \frac{1}{k_4} (e^{-k_4 m_0 \tau} - 1) \right]. \quad (40)$$

Подставив значение n^* в уравнение (34), получаем следующее выражение

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{ak_1 k_3 n_0 m_0}{k_4 - k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - e^{-k_4 m_0 \tau}), \quad (41)$$

интегрирование которого дает:

$$r = \frac{ak_1 k_3 n_0}{k_4 - k_3} \left[\frac{1}{k_4} (e^{-k_4 m_0 \tau} - 1) - \frac{1}{k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - 1) \right]. \quad (42)$$

Если реакция полимеризации имеет предел глубины превращения ($x_\infty = \text{const}$), то, очевидно, что всегда можно найти точку на кривой $x = f(\tau)$, отвечающую $\tau = \infty$, т. е. значение $e^{-k_3 m_0 \tau} = e^{-k_4 m_0 \tau} = 0$.

Следовательно, при пределе глубины превращения, пренебрегая величиной экспонентов в уравнениях (36), (39) — (41), получим:

$$\begin{aligned} n_\infty &= 0; \quad n_\infty^* = 0; \quad -\ln(1-x) = \frac{ak_1 k_2 n_0}{k_4 k_3 m_0}, \\ r_\infty &= \frac{ak_1}{k_4} n_0 \quad \text{или} \quad \bar{P}_\infty = \frac{k_4}{ak_1} \cdot \frac{m_0 x_\infty}{n_0} \end{aligned}$$

При повторном варианте обрыва растущих цепей, т. е. когда мономолекулярная реакция играет существенно большую роль, чем обрыв на мономере и полимере, дифференциальные уравнения реакций образования и «гибели» активных центров полимеризации и образования «мертвых» полимерных цепей будут иметь вид:

$$\frac{dn^*}{d\tau} = k_1 nm - k_3 n^*, \quad (43)$$

$$\frac{dr}{d\tau} = k_3 n^* \quad (44)$$

Аналогичное решение системы дифференциальных уравнений (33), (35), (43) и (44) дает для кинетики полимеризации следующее выражение:

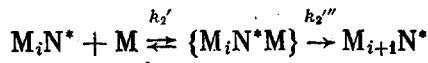
$$\ln(1-x) = \ln \frac{m}{m_0} = \frac{ak_1 k_2 n_0 m_0}{k_4 m_0 - k_3} \left\{ \frac{1}{k_3} (e^{-k_3 \tau} - 1) - \frac{1}{k_4 m_0} (e^{-k_4 m_0 \tau} - 1) \right\} \quad (45)$$

$$r = \frac{ak_1 k_3 n_0 m}{k_4 m_0 - k_3} \left\{ \frac{1}{k_4 m_0} (e^{-k_4 m_0 \tau} - 1) - \frac{1}{k_3} (e^{-k_3 \tau} - 1) \right\} \quad (46)$$

При наличии предела глубины превращения они приобретают вид:

$$\begin{aligned} \ln(1-x_\infty) &= \frac{ak_1 k_2 n_0}{k_3 k_4}, \quad r = \frac{ak_1}{k_4} n_0 \quad \text{и} \\ \bar{P} &= \frac{k_4}{ak_1} \cdot \frac{m_0 x_\infty}{n_0} \end{aligned} \quad (47)$$

2. Кажущиеся константы скоростей, энергий активации и предэкспонентов элементарных реакций полимеризации. При реакции полимеризации эфиров метакриловой кислоты бутиллитием допускается, что все элементарные реакции протекают через стадию образования промежуточных соединений. Рассмотрим в качестве примера реакцию роста цепей:



где M , M_iN^* и $\{M_iN^*M\}$ — мономер, активные центры полимеризации и промежуточные комплексные соединения; их концентрацию обозначим буквами m , n^* и r , соответственно, причем $n_0^* = n^* + r$. В результате присоединения мономера к активным центрам полимеризации вновь образуются активные центры большого молекулярного веса. Таким образом, приведенная реакция является по мономеру псевдомономолекулярной.

При полимеризации $m \gg n^*$. Очевидно, для первой стадии рассматриваемой реакции справедливо соотношение:

$$K = k_2' / k_2'' = r / n^* m = r / (n_0^* - r) m$$

или

$$r = \frac{K_2 n_0^* m}{1 + K_2 m}$$

Если равновесная реакция очень быстрая и равновесие смещено вправо, т. е. $K_2 \gg 1$, то в знаменателе последнего выражения можно пренебречь единицей; тогда $r = n_0^*$, т. е. активные центры полимеризации находятся практически в виде комплексного соединения $\{M_iN^*M\}$. В этом случае скорость суммарной реакции будет:

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{dP}{d\tau} = k_2''' r = k_2''' n_0^*$$

(P — количество полимера), т. е. она не зависит от концентрации мономера. В другом крайнем случае, когда равновесная реакция смещена влево, т. е. $K_2 \ll 1$, можно пренебречь вторым членом суммы в знаменателе и $r = K_2 n_0^* m$ или:

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{dP}{d\tau} = K_2 k_2''' n_0^* m$$

При полимеризации эфиров метакриловой кислоты, вероятно, реализуется более сложный случай, когда соизмеримы скорости трех стадий реакций (прямая, обратная и образование конечного продукта).

Дифференциальные уравнения для скорости реакции роста будут:

а) для расхода мономера

$$-\frac{dm}{d\tau} = k_2' m n^* + k_2''' r;$$

б) для количества образовавшегося полимера

$$\frac{dP}{d\tau} = k_2''' r.$$

Так как расход мономера оказывается равным количеству образовавшегося конечного продукта, то условием протекания реакции будет:

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{dP}{d\tau} \quad \text{или } k_2' m n^* + k_2''' r = k_2''' r,$$

откуда

$$r = \frac{k_2' m n^*}{k_2'' + k_2'''} = K \frac{n^* m}{1 + k_2''' / k_2''}$$

После подстановки значения r в уравнение скорости полимеризации

$$-\frac{dm}{d\tau} = k_2''' r = K_2 k_2''' \frac{m n^*}{1 + k_2''' / k_2''} = k_2 m n^*,$$

где

$$k_2 = \frac{K_2 k_2'''}{1 + k_2'''/k_2''} = \frac{k_2' k_2'''}{k_2'' + k_2'''}$$

— кажущаяся константа суммарной скорости реакции.

Следовательно, при выводе уравнений формальной кинетики кажущиеся (они же измеряемые) константы скорости элементарных реакций полимеризации являются сложными, включающими константы скоростей отдельных стадий реакций.

После подстановки значений k_2' , k_2'' и k_2''' из соответствующих уравнений Аррениуса получаем:

$$k_2 = \frac{A_2' A_2''' e^{-(E_2' + E_2''')/RT}}{A_2'' e^{-E''/RT} + A_2''' e^{-E'''/RT}}$$

Если допустить, что в последнем только один член суммы (обозначим его через $A_0 e^{-E/RT}$) в знаменателе по своей величине настолько существенно превосходит второй член, что последним можно пренебречь, то уравнение принимает вид:

$$k_2 = \frac{A_2' A_2'''}{A_0} e^{-(E_2' + E_2''' - E_0)/RT}$$

Следовательно, измеряемые на основании температурных данных по температурной зависимости k_2 величины энергий активации являются разностями

$$E_2 = E_2' + E''' + E_0,$$

а предэкспоненты — частными:

$$A = A_2' A_2''' / A_0$$

Поэтому экспериментально измеряемые величины как кажущихся энергий активации, так и предэкспоненты суммарной реакции являются сложными.

Рассмотрим для $k_2 = K_2 k_2''' / (1 + k_2'''/k_2'')$ два возможных крайних случая:

1) $k_2''' \gg k_2''$ тогда $k_2 = k_2'$

2) $k_2''' = k_2''$; $k_2 = 1/2 k_2'$

3) $k_2''' \ll k_2''$; $k_2 = \frac{k_2' k_2'''}{k_2''} = K_2 k_2'''$

В первых двух случаях величины k_2 характеризуются величинами E и A для реакций образования промежуточного соединения. В третьем случае кажущаяся энергия активации будет равна:

$$E_2 = E_2' + E_2''' - E_2'',$$

а предэкспонент:

$$A_2 = A_2' A_2''' / A_2''$$

Так как разность $E'' - E'$ есть не что иное, как тепловой эффект Q равновесной реакции образования промежуточного комплексного соединения, то

$$E_2 = E_2''' - Q$$

Следовательно, реакция будет характеризоваться величинами кажущейся энергии активации и предэкспонента существенно меньшими, чем для мономолекулярных реакций, причем их значения будут тем меньше,

чем стабильней образующееся промежуточное комплексное соединение вследствие возрастания величины Q и отношения A'/A'' .

Если учитывать, что концентрация активных центров полимеризации зависит от скорости реакций зарождения и обрыва их, то кажущаяся константа скорости принимает еще более сложный вид, приводящий к дополнительному уменьшению величин кажущихся энергий активации и предэкспоненциального множителя.

Элементарные реакции зарождения центров полимеризации и гибели катализатора являются бимолекулярными и протекают через одно и то же промежуточное комплексное соединение. Поэтому соответствующие величины k , E и A еще более сложны и их анализ нами не рассматривается.

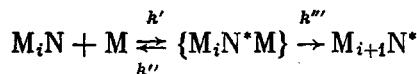
3. Об относительной активности мономеров при сополимеризации [6, 7]. Как уже ранее указывалось, для алкилметакрилатов скорость реакции полимеризации описывается уравнением:

$$\frac{dm}{d\tau} = [2k_1 k_2 n_0 (m_0 - m)]^{1/2} m.$$

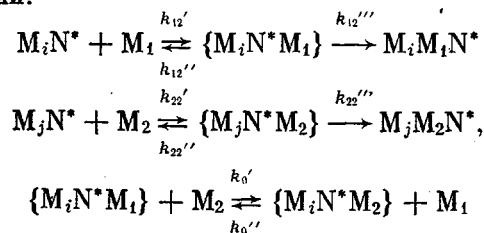
Следовательно, относительная активность двух мономеров при раздельной полимеризации (A), выраженная через отношение скоростей реакции при одинаковых концентрациях катализатора и мономеров при равных глубинах превращения, будет равна:

$$A = \frac{dm_1/d\tau}{dm_2/d\tau} = \left(\frac{k_{11} k_{12}}{k_{21} k_{22}} \right)^{1/2} \quad (48)$$

(первый индекс при k указывает на номер мономера, причем за первый мономер принимается более активный, т. е. всегда $A \geq 1$). Для алкилметакрилатов элементарная реакция роста цепей протекает через образование промежуточных комплексных соединений. При этом первая стадия реакции является равновесной, вторая — изомеризация промежуточного комплексного соединения в активный центр — необратимой:



При сополимеризации двух мономеров и условии, что активность центров полимеризации практически не зависит от того, какой мономер образует последнее звено растущей цепи, стадия роста полимера включает три элементарные реакции:



Первые две реакции описывают непосредственно рост полимерной цепи. Третья элементарная реакция — равновесное состояние между взаимодействующими мономерами M_1 и M_2 и образующимися промежуточными соединениями.

Скорость реакции полимеризации каждого мономера при сополимеризации описывается следующими уравнениями:

$$-\frac{dm_1}{d\tau} = k_2' n^* m_1 - k_{12}'' s_1 + k_0'' s_2 m_1 - k_0' s_1 m_2, \quad (49)$$

$$-\frac{dm_2}{d\tau} = k_{22}' n^* m_2 - k_{22}'' s_2 + k_0' s_1 m_2 - k_0'' s_2 m_1, \quad (50)$$

а скорость образования сополимера:

$$\frac{dP}{d\tau} = k_{12}''' s_1 + k_{22}''' s_2,$$

причем

$$dP_1/d\tau = k_{12}''' s_1, \quad (51)$$

$$dP_2/d\tau = k_{22}''' s_2, \quad (52)$$

где m_1 и m_2 — концентрации мономеров, $n_1^* s_1$, s_2 — концентрации активных центров полимеризации и промежуточных комплексных соединений $\{M_1 N^* M_1\}$, $\{M_2 N^* M_2\}$, соответственно; $P = P_1 + P_2$ — количество сополимера, состоящего из звеньев первого (P_1) и второго (P_2) мономеров. Так как скорость полимеризации мономеров равна скорости образования полимеров:

$$-\frac{dm_1}{d\tau} = \frac{dP_1}{d\tau},$$

$$-\frac{dm_2}{d\tau} = \frac{dP_2}{d\tau},$$

то

$$k_{12}' n^* m_1 - k_{12}'' s_1 + k_0'' s_2 m_1 - k_0' s_1 m_2 = k_{12}''' s_1, \quad (53)$$

$$k_{22}' n^* m_2 - k_{22}'' s_2 + k_0' s_1 m_2 - k_0'' s_2 m_1 = k_{22}''' s_2. \quad (54)$$

После решения уравнений (53) и (54) относительно s_1 и s_2 получаем:

$$s_1 = \frac{a_2 k_{12}' n^* m_1 + k_0'' k_{22}' n^* m_1 m_2}{a_1 a_2 - k_0' k_0'' m_1 m_2}, \quad (55)$$

$$s_2 = \frac{a_1 k_{22}' n^* m_2 + k_0'' k_{12}' n^* m_1 m_2}{a_1 a_2 - k_0' k_0'' m_1 m_2}, \quad (56)$$

где a_1 и a_2 равны сумме констант

$$a_1 = k_0' m_2 + k_{12}'' + k_{12}''' ; \quad a_2 = k_0'' m_1 + k_{22}'' + k_{22}'''$$

Подстановка полученных значений s_1 в уравнение (51) и s_2 в уравнение (52) дает скорость полимеризации каждого мономера:

$$-\frac{dm_1}{d\tau} = \frac{k_{12}''' n^* m_1 (k_{12}' a_2 + k_0'' k_{22}' m_2)}{a_1 a_2 - k_0' k_0'' m_1 m_2}, \quad (57)$$

$$-\frac{dm_2}{d\tau} = \frac{k_{22}''' n^* m_2 (k_{22}' a_1 + k_0' k_{12}' m_1)}{a_1 a_2 - k_0' k_0'' m_1 m_2}.$$

Отсюда относительная активность мономеров при сополимеризации (B), выраженная также отношением скоростей полимеризации каждого мономера, будет:

$$R = \frac{dm_1/d\tau}{dm_2/d\tau} = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12}''' (a_2 k_{12}' n^* - k_0'' k_{22}' m_2) \cdot m_1}{k_{22}''' (a_1 k_{22}' n^* - k_0' k_{12}' m_1) \cdot m_2} \quad (58)$$

и численно равна дифференциальному составу образующегося сополимера.

После подстановки значений a_1 и a_2 и алгебраических преобразований получаем.

$$B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12}''' K_{12} m_1}{k_{22}''' K_{22} m_2} \cdot \frac{[1 + k_{22}''' / k_{22}'' + k_0' K_{12} (m_1 / k_{22}' + m_2 / k_{12}')]}{[1 + k_{12}''' / k_{12}'' + k_0' K_{12} (m_1 / k_{22}' + m_2 / k_{12}')]}, \quad (59)$$

а после введения обозначения

$$a_3 = k_0' k_{12} (m_1 / k_{22}' + m_2 / k_{12}')$$

и величин кажущихся констант скорости суммарной реакции роста цепей для каждого мономера $k_{12} = k_{12}''' k_{12}$ и $k_2 = k_2''' K_{22}$:

$$B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12}}{k_{22}} \cdot \frac{[1 + a_3 / (1 + k_{22}''' / k_{22}'')]}{[1 + a_3 / (1 + k_{12}''' / k_{12}'')]}, \quad (60)$$

Для равных концентраций мономеров

$$B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12} [1 + a_3 / (1 + k_{22}''' / k_{22}'')]}{k_{22} [1 + a_3 / (1 + k_{12}''' / k_{12}'')]}, \quad (60)$$

где

$$C = \frac{1 + a_3 / (1 + k_{22}''' / k_{22}'')}{1 + a_3 / (1 + k_{12}''' / k_{12}'')}$$

Так как величина a_3 характерна только для одной изучаемой пары мономеров и не может быть найдена из экспериментальных данных, то не представляется возможным пользоваться уравнением (60) для количественных расчетов без введения дополнительных упрощений и допущений. Поэтому приходится ограничиться только полукачественным анализом уравнения (60). В трех следующих случаях:

$$1) \quad k_{12}''' / k_{12}'' = k_{22}''' / k_{22}''; \quad 2) \quad a_3 \ll 1$$

$$3) \quad k_{12}''' / k_{12}'' \ll 1 \quad \text{и} \quad k_{22}''' / k_{22}'' \ll 1$$

величина $C = 1$ и

$$B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12}}{k_{22}}, \quad (61)$$

т. е. дифференциальный состав образующегося сополимера равен отношению величин измеряемых кажущихся констант скоростей суммарной реакции роста цепей при раздельной полимеризации мономеров. Во всех других случаях сополимер должен быть обогащен тем мономером, для которого больше отношение k_2''' / k_2'' . При допущении, что

$$k_{12}''' / k_{12}'' < k_{22}''' / k_{22}''$$

$$\frac{a_3}{1 + k_{22}''' / k_{22}''} < \frac{a_3}{1 + k_{12}''' / k_{12}''} \quad \text{и} \quad 1 + \frac{a_3}{1 + k_{22}''' / k_{22}''} < 1 + \frac{a_3}{1 + k_{12}''' / k_{12}''}$$

Следовательно, $C < 1$ или $B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12}}{k_{22}} \cdot C < \frac{k_{12}}{k_{22}}$, т. е. сополимер обогащен вторым мономером.

Естественно, если $k_{12}''' / k_{12}'' > k_{22}''' / k_{22}''$, сополимер будет обогащен первым мономером.

Таким образом, в пределах одной пары сополимеризующихся мономеров величина C определяется величиной отношения

$$(k_{12}'''/k_{12}'')/(k_{22}'''/k_{22}''),$$

$$C < 1 \quad \text{при} \quad k_{12}'''/k_{12}'' < k_{22}'''/k_{22}'' \quad (62)$$

$$C > 1 \quad \text{при} \quad k_{12}'''/k_{12}'' > k_{22}'''/k_{22}'' \quad (63)$$

Для характеристики активности мономеров представляет интерес рассмотреть отношение величин относительной активности мономеров при раздельной полимеризации к таковой при сополимеризации, т. е. A/B . Естественно, если $A/B = 1$, то активности мономеров при раздельной и совместной полимеризации равны. Неравенство $A/B > 1$ или $A > B$ возможно в том случае, когда более активный первый мономер при раздельной полимеризации (напомним, что всегда за первый мономер принимается более активный при раздельной полимеризации, т. е. $A > 1$) понижает свою активность ($B \geq 1$) или становится менее активным ($B < 1$) при сополимеризации, т. е. при $B < 1$ и $A/B > 1$ происходит «обращение активности».

Наконец, неравенство $A/B < 1$ или $A < B$ означает, что более активный мономер при раздельной полимеризации «усиливает активность» при сополимеризации:

Из уравнений (48) и (60) следует:

$$\frac{A}{B} = \left(\frac{k_{11}k_{12}}{k_{21}k_{22}} \right)^{1/2} \cdot \frac{k_{22}}{k_{12}} C = \left(\frac{k_{11}/k_{12}}{k_{21}/k_{22}} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{C} = \frac{D}{C} \quad (64)$$

Из уравнения (64) вытекает, что даже если $C = 1$, то возможно обращение активности мономеров при $D > 1$ и $B = k_{12}/k_{22} < 1$.

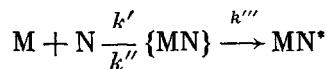
Таким образом, в одном частном случае ($C = 1$) возможно обращение активности мономеров как следствие различия между величинами кажущихся констант скоростей суммарных реакций роста цепей; во всех других случаях «обращение» обусловлено величиной C или, в конечном итоге, величиной отношения $(k_{12}'''/k_{12}'')/(k_{22}'''/k_{22}'')$.

Если на основании экспериментальных данных о кинетике раздельной полимеризации определены величины кажущихся констант скорости суммарных реакций зарождения и роста цепей и на основании данных о составе сополимера при малой и нулевой глубине сополимеризации значение $B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2}$, (Δm_1 и Δm_2 — содержание звеньев первого и второго мономеров в сополимере, соответственно), то не представляет труда вычислить величины коэффициентов C и D .

Выводы

1. Для реакции катализитической полимеризации эфиров метакриловой кислоты, состоящей из четырех элементарных реакций с участием мономера: 1) зарождение центров полимеризации (k_1); 2) рост полимерных цепей k_2 ; 3) обрыв роста цепей k_3 ; 4) взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к «гибели» катализатора (k_4) выведены основные кинетические уравнения в условиях отсутствия стационарности.

2. Описан метод расчета кажущихся констант скоростей, энергии активации и предэкспонентов для сложных реакций типа



3. Выведено уравнение, описывающее относительную активность мономеров при сополимеризации.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957, доклад 66.
2. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, J. Polymer Sci., 53, 217, 1961.
3. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 5, 1144, 1963.
4. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 55.
5. А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 7, 1326, 1965.
6. А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1153.
7. А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 10, 2145, 1968.
8. R. Ginnel, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., 65, 706, 1943.

DERIVATION OF KINETIC EQUATIONS AND TECHNIQUE FOR CALCULATION OF SOME PARAMETERS FOR CATALYTIC HOMOGENEOUS POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF METHACRYLIC ESTERS

Z. A. Azimov, [A. A. Korotkov], S. P. Mitsengendler

Summary

Main kinetic equations for catalytic polymerization of methacrylic esters when quasi-stationary state is not hold have been derived. Technique for calculation of apparent rate constant, activation energies and preexponent factors of complex reactions proceeding through complexes $M + N \rightleftharpoons \{MN\} \xrightarrow{k'''} MN^*$ has been proposed.