

2. Обнаруженный эффект обусловлен взаимодействием образующихся при распаде ТЭТД радикалов с окислом металла. Скорость взаимодействия радикалов с присутствующим в системе окислом возрастает в ряду $MgO < CaO < ZnO < CdO$; в таком же порядке уменьшается ширина запрещенной зоны этих окислов и увеличивается склонность к взаимодействию с тиурарамом при вулканизации.

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
18 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., Б11, 447, 1969.
2. W. Scheele, E. Grasemann, G. Mai, P. Stange, Kautschuk und Gummi, 11, 23, 1958.
3. N. Rothstein, K. Binoovic, Recueil Trav. chim., 73, 561, 1954.
4. О. В. Крылов, Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов, изд-во «Химия», 1967.
5. А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, серия физич., 15, 477, 1951.
6. Э. Л. Нагаев, Кинетика и катализ, 3, 907, 1962.
7. В. А. Шершнев, Диссертация, 1959.

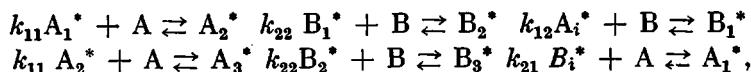
УДК 541.64:678-1:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.Л. А.Л. Берлин, Н. С. Ениколопян

В ряде работ указывалось на возможность сополимеризации при температурах выше предельной для одного из сомономеров или при концентрациях ниже равновесной для одного из сополимеров. В связи с этим представляло интерес рассмотреть зависимость равновесных концентраций сомономеров от состава сополимера в условиях обратимой сополимеризации.

Предположим, что константа равновесия реакции присоединения мономера определяется лишь концевой группой макромолекулы. Схема сополимеризации в этом случае имеет вид:



где A_1^* и A_2^* — полимерные молекулы, имеющие структуру $\sim BA^*$ и $\sim BAA^*$ соответственно; B_1^* и B_2^* , — полимерные молекулы, имеющие структуру $\sim AB^*$ и $\sim ABB^*$ соответственно, A_i^* , B_i^* — все полимерные молекулы, имеющие звено A или B в качестве концевой группы:

$$A_i^* = A_1^* + A_2^* + \dots; B_i^* = B_1^* + B_2^* + \dots$$

Для количества макромолекул A_1^* , A_2^* , ..., A_i^* , B_1^* , B_2^* , ..., B_i^* в равновесном состоянии справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} A_2^* &= k_{11}A \cdot A_1^* \\ A_3^* &= (k_{11}A)^2 A_1^* \\ &\vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ A_i^* &= \frac{A_1^*}{1 - k_{11}A} \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 B_1^* &= \frac{k_{12}B}{1 - k_{11}A} \cdot A_1^* \\
 B_2^* &= k_{22}B - B_1^* \\
 B_3^* &= (k_{22}B)^2 B_1^* \\
 &\dots \dots \dots \\
 B_i^* &= \frac{B_1^*}{1 - k_{22}B} \\
 A_1^* &= \frac{k_{21}A}{1 - k_{22}B} B_1^*
 \end{aligned} \tag{2}$$

Сравнивая выражения (1) и (2), находим соотношение между равновесными концентрациями мономеров: $\frac{k_{12}k_{21}}{k_{11}k_{22}}(k_{11}A)(k_{22}B) = (1 - k_{11}A)(1 - k_{22}B)$.

Обозначая $\frac{k_{12}k_{21}}{k_{11}k_{22}} = \delta$; $\frac{A}{A_0} = a$; $\frac{B}{B_0} = b$ (где $A_0 = \frac{1}{k_{11}}$ и $B_0 = \frac{1}{k_{22}}$ — предельные концентрации при гомополимеризации мономеров А и В соответственно), получаем

$$(1 - a)(1 - b) = \delta ab \text{ или } 1 - (a + b) = (\delta - 1)ab \tag{3}$$

Средние длины концевых блоков, содержащих звенья мономеров А и В, равны соответственно:

$$\bar{v}_A = \frac{1}{1 - k_{11}A} = \frac{1}{1 - a}; \quad \bar{v}_B = \frac{1}{1 - b}$$

Заметим, что соотношение между средними длинами блоков и равновесными концентрациями сополимеров при сополимеризации такое же как и соотношение между среднечисленным коэффициентом полимеризации данного мономера и его равновесной концентрацией при гомополимеризации. Отсюда, в частности, следует, что равновесная концентрация мономера при сополимеризации всегда ниже, чем предельная концентрация этого мономера при его гомополимеризации.

Можно показать, что в равновесном состоянии средние длины внутренних блоков равны средним длинам концевых блоков. Предположим, что средний коэффициент полимеризации сополимера значительно больше, чем средние длины блоков, т. е. количество блоков много больше количества полимерных молекул. Тогда количество блоков мономера А равно количеству блоков мономера В, и отношение числа звеньев А и В в сополимере равно отношению длин блоков мономеров А и В:

$$\frac{x_a}{x_b} = \frac{1 - b}{1 - a}, \tag{4}$$

где $x_a = (1 - x_b)$ — мольная доля звеньев А в сополимере.

Решая систему уравнений 3 и 4, находим зависимость равновесных концентраций А и В от состава сополимера:

$$a = k_{11}A = 1 + \frac{\delta}{2x_a(\delta - 1)} \left(\sqrt{1 - \frac{4x_a}{\delta}(\delta - 1)(1 - x_a)} - 1 \right) \tag{5}$$

$$b = k_{22}B = 1 + \frac{\delta}{2x_b(\delta - 1)} \left(\sqrt{1 - \frac{4x_b}{\delta}(\delta - 1)(1 - x_b)} - 1 \right) \tag{6}$$

При $\delta = 1$ выражения 5 и 6 превращаются в $a = x_a$, $b = x_b$, т. е. в этом случае равновесная концентрация сомономера прямо пропорциональна доле этого мономера в сополимере. Заметим, что ситуация в случае равновесной сополимеризации аналогична положению при равновесии

смеси двух жидкостей — пары этих жидкостей. Случай $\delta = 1$ соответствует идеальному раствору, а закон $a = x_a$ — закону Рауля. При $\delta > 1$ наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля ($a + b < 1$), а при $\delta < 1$ положительные отклонения от закона Рауля ($a + b > 1$). Идеальная система ($\delta = 1$), так же как и в теории растворов, соответствует случаю, когда свободная энергия связи А—В в сополимере равна среднему арифметическому свободных энергий связей А—А и В—В. Отрицательные отклонения наблюдаются, если две связи А—В более выгодны, а положительные — если менее выгодны, чем сумма связей А—А и В—В. Так же как и для растворов при малых концентрациях В в сополимере для равновесной концентрации мономера А справедлив закон Рауля и для «неидеальных» сополимеров:

$$\left(\frac{da}{dx_a}\right)_{x_a \rightarrow 1} = 1 \text{ или } \left(\frac{db}{dx_b}\right)_{x_b \rightarrow 1} = 1$$

Для малых концентраций А в сополимере для равновесной концентрации мономера А в неидеальной системе выполняется закон Генри:

$$\left(\frac{da}{dx_a}\right)_{x_a \rightarrow 0} = \delta^{-1} \text{ или } \left(\frac{db}{dx_b}\right)_{x_b \rightarrow 0} = \delta^{-1}$$

На рисунке приведены теоретические зависимости приведенных равновесных концентраций сомономеров от состава сополимера для различных значений параметра δ . При $\delta \rightarrow \infty$, т. е. в условиях, когда связь А—В в сополимере значительно прочнее связей А—А и В—В, равновесная концентрация мономера В равна:

$$b = \begin{cases} 0 & \text{при } x_b \leqslant 0,5 \\ \frac{2x_b^{-1}}{x_b} & \text{при } x_b > 0,5 \end{cases}$$

Это означает, что область изменения равновесной концентрации данного мономера ограничена при $x_b > 0,5$ значениями $b > \frac{2x_b - 1}{x_b}$. Это утверждение справедливо только в тех случаях, когда константа равновесия определяется последним звеном полимерной цепи, или, другими словами, взаимодействием через звено в полимерной цепи можно пренебречь по сравнению с взаимодействием соседних звеньев.

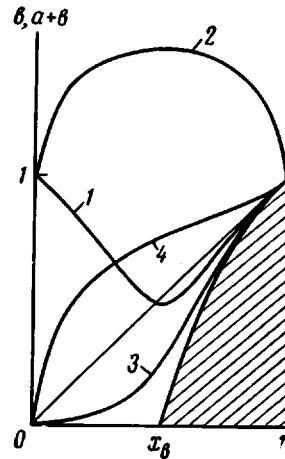
Отметим, что для «реальных» сополимеров, так же как и для реальных растворов, справедливо уравнение Дюгема — Маргулиса:

$$(1 - x_b) \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x_b} \right)_T + x_b \left(\frac{\partial \ln b}{\partial x_b} \right)_T = 0$$

Таким образом, система сополимер — мономеры в первом приближении аналогична системе одномерный раствор — пары растворителя и растворенного вещества.

Выводы

1. Рассмотрена связь равновесных концентраций сомономеров, расположения блоков сомономеров по длинам и средних длин блоков с составом сополимера в условиях полного равновесия.



Зависимость равновесных концентраций сомономеров от состава сополимера:
1, 3 — $\delta = 10$, 2, 4 — $\delta = 0,1$, 1, 2: $a + b = A/A_0 + B/B_0$; 3, 4 — B/B_0