

УДК 541(64 + 132)

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ
ЦВИТТЕР-ИОНОВ**

М. А. Маркевич, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколопян

Инициирование полимеризации акрилонитрила [1, 2], формальдегида [3] и β -пропиолактона [4] на триэтилфосфине протекает по механизму, связанному с образованием цвиттер-иона — соединения, у которого противоположные заряды находятся на разных концах одной и той же полимерной молекулы. Наличие цвиттер-ионов было показано тем, что катализатор входит во все полимеры в соотношении приблизительно 1 молекула катализатора на 1 молекулу полимера; в результате инициирования фосфор переходит из трехвалентного состояния в соединение четвертичного фосфония с образованием четвертой ковалентной связи фосфор — углерод (мономера). Дальнейший рост полимерной цепи протекает с сохранением биполярной природы активного центра.

Вообще говоря, полимерная молекула в растворе находится в форме свернутого клубка и расстояние между концами определяется нормальным гауссовым распределением [5]; при этом, чем длиннее цепь, тем на большем расстоянии находятся концы и сближение концов приводит к уменьшению энтропии. Электростатическое взаимодействие между ионами должно приводить к сближению концов и образованию как бы ионной пары, что, однако, сопровождается уменьшением энтропии. Вероятность существования активных центров в виде ионных пар и свободных ионов (когда расстояние между концами полимерной молекулы достаточно велико) определяется изменением свободной энергии за счет: 1) изменения энтропии при переходе от нормального гауссова расстояния между концами к состоянию, когда концы (т. е. заряды) находятся рядом, образуя «цикл», и 2) изменения энергии кулоновского взаимодействия при таком переходе. Эта вероятность зависит от длины полимерной молекулы.

В последнее время появилось большое число сообщений, где было показано, что рост полимерной молекулы при анионной полимеризации может протекать на активных центрах в виде контактных, сольватно-разделенных ионных пар и свободных ионов с существенно различными константами скорости роста [6]. Все эти активные центры находятся в равновесии. Несмотря на то, что активные центры полимеризации находятся в основном в виде контактных ионных пар и доля активных центров в виде сольватно-разделенных ионных пар и свободных ионов мала, вклад последних в эффективную константу скорости роста может оказаться весьма значительным. Все это было показано для полимеризационных систем, активные центры которых состоят из ионов, связанных лишь ионной связью, но не ковалентной связью через всю полимерную цепь, как это имеет место при полимеризации с участием цвиттер-ионов.

Цель настоящей работы — исследование кинетических особенностей полимеризации с участием цвиттер-ионов, при которой активные центры являются контактными, сольватно-разделенными ионными парами и свобод-

ными ионами, а также установление роли каждого из этих активных центров при полимеризации акрилонитрила на триэтилфосфине.

Рассмотрим следующие предельные случаи кинетики полимеризации с участием цвиттер-ионов: 1) активные центры представляют собой контактные и сольватно-разделенные ионные пары; 2) активные центры являются ионными парами одного сорта и свободными ионами. В каждом случае рассчитаем выражения для скорости полимеризации и молекулярного веса полимера.

Прежде всего вычислим константы равновесия k_d контактная — сольватно-разделенная ионная пара (случай 1) и ионная пара — свободные ионы (случай 2) [7]

$$\ln k_d = -\frac{\Delta F_s + \Delta F_n}{kT}, \quad (1)$$

где ΔF_s — изменение свободной энергии ионов при переходе активных центров друг в друга; ΔF_n — изменение свободной энергии цепи при этом переходе.

Для изменения свободной энергии полимерной молекулы ΔF_n в случае 1 имеем [5]

$$\begin{aligned} \Delta F_n = -T\Delta S &= -kT \ln \left[4\pi \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} r_{\pm 2}^{3/2} e^{-\frac{3r_{\pm 2}^2}{2nl^2}} \right] + \\ &+ kT \ln \left[4\pi \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} r_{\pm 1}^{3/2} e^{-\frac{3r_{\pm 1}^2}{2nl^2}} \right] = \\ &= -kT \ln \left[\left(\frac{r_{\pm 2}}{r_{\pm 1}} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{3(r_{\pm 2}^2 - r_{\pm 1}^2)}{2nl^2} \right\} \right] \approx -kT \ln \left(\frac{r_{\pm 2}}{r_{\pm 1}} \right)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь l , n — длина и число сегментов в полимерном цвиттер-ионе. Если расстояние между ионами в сольватно-разделенной ионной паре $r_{\pm 2}$ много меньше средне-квадратичного расстояния между концами полимерной цепи, то

$$\exp \left\{ -\frac{3(r_{\pm 2}^2 - r_{\pm 1}^2)}{2nl^2} \right\} \approx 1$$

и зависимость ΔF_n от длины полимерной молекулы можно пренебречь. Отсюда следует, что константа равновесия контактная ионная пара — сольватно-разделенная ионная пара не зависит от длины полимерного цвиттер-иона.

В случае 2 изменение свободной энергии цепи при изменении расстояния между концами от r_{\pm} до наиболее вероятного дается выражением [5]

$$\Delta F_n = kT \ln \left[\left(\frac{3}{2\pi nl^3} \right)^{3/2} V_s \right], \quad (3)$$

где $V_s = \frac{4}{3}\pi r_{\pm}^3$ — эффективный объем ионной пары. Подставив (3) в (1), получим для константы равновесия полимерного цвиттер-иона степени полимеризации n при мономолекулярном переходе ионная пара — свободные ионы следующее выражение:

$$k_d^{(n)} = k_d^{(1)} n^{3/2}, \quad (4)$$

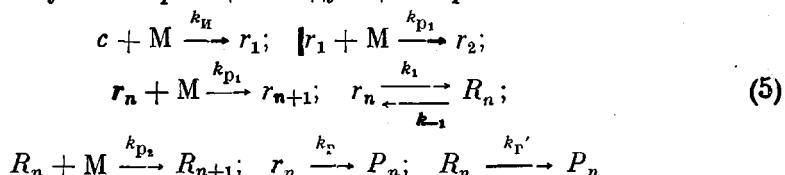
$$\text{где } k_d^{(1)} = e^{-\frac{\Delta F_s}{kT}} \left[\left(\frac{2\pi l^2}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{V_s} \right]$$

Таким образом, в случае 2 константа равновесия зависит от длины полимерного цвиттер-иона.

Рассмотрим полимеризацию с участием цвиттер-ионов, для которой характерными являются следующие особенности: скорость инициирования мала, что связано со значительным разделением зарядов; скорости реак-

ций роста и гибели полимерной молекулы велики, т. е. концентрация активных центров в полимеризационной системе мала. При этом можно пренебречь квадратичным взаимодействием активных центров, и переход одного типа активного центра в другой есть мономолекулярная реакция.

Запишем схему полимеризации следующим образом:



Здесь c , M , r_n , R_n , P_n — концентрация катализатора, мономера, активных центров и полимера степени полимеризации n ; k_u , k_{p_1} , k_{p_2} , k_r , k_r' , k_1 , k_{-1} — константы скорости инициирования, роста, гибели и мономолекулярного прямого и обратного перехода активных центров друг в друга.

Для скорости полимеризации и молекулярного веса полимера имеем

$$\begin{aligned} -\frac{dM}{dt} &= k_{p_1}M\Sigma r_n + k_{p_2}M\Sigma R_n \\ \frac{d\Sigma n^2 P_n}{dt} &= k_r\Sigma n^2 r_n + k_r' \Sigma n^2 R_n \end{aligned} \quad (6)$$

Вычислим значения Σr_n , ΣR_n , $\Sigma n^2 r_n$, $\Sigma n^2 R_n$ из кинетических уравнений для концентраций активных центров обоих типов при условии стационарности и при $k_d \ll 1$ (т. е. доля более реакционноспособных активных центров в системе мала)

$$\begin{aligned} \frac{dr_n}{dt} &= k_{p_1}Mr_{n-1} - k_{p_1}Mr_n - k_1r_n + k_{-1}R_n - k_r r_n = 0 \\ \frac{dR_n}{dt} &= k_{p_2}MR_{n-1} - k_{p_2}MR_n + k_1r_n - k_{-1}R_n - k_r' R_n = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

В случае 1 величины k_1 и k_{-1} не зависят от длины полимерного цептер-иона, и уравнения (6) при условии (7) примут вид

$$\begin{aligned} -\frac{dM}{dt} &= \frac{(k_{p_1} + k_d k_{p_2})k_u c M^2}{k_r} \\ \frac{d\Sigma n^2 P_n}{dt} &= 2 \frac{(k_{p_1} + k_d k_{p_2})^2 k_r c M^3}{k_r^2} \end{aligned} \quad (8)$$

Выражение для начальной скорости полимеризации имеет вид

$$w_0 = k_u c_0 M_0^2 \frac{k_{p_1} + k_d k_{p_2}}{k_r}$$

Начальная скорость полимеризации пропорциональна первой степени концентрации катализатора и второй степени концентрации мономера. Такие закономерности наблюдаются при полимеризации акрилонитрила на триэтилфосфине в диметилформамиде [8].

Из системы (8) получим

$$-\frac{d\Sigma n^2 P_n}{dM} = 2 \frac{k_{p_1} + k_d k_{p_2}}{k_r} M \quad (9)$$

Уравнение (9) легко интегрируется при условии, что константы не зависят от концентрации мономера, и окончательное выражение для средневесовой степени полимеризации выглядит как

$$\bar{P}_w = 2 \frac{k_{p_1} + k_d k_{p_2}}{k_r} M_0 \left(1 - \frac{\Pi}{M_0} \right) \quad (10)$$

или

$$1 - \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_w^0} = \frac{1}{2} \frac{\Pi}{M_0}, \quad (10a)$$

где Π — концентрация полимера, \bar{P}_w^0 — степень полимеризации при очень малых глубинах превращения.

Аналогичным образом получим выражение для среднечисловой степени полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{k_{p_1} + k_d k_{p_2}}{k} M_0$$

Таким образом, ширина молекулярно-весового распределения в случае 1 равна

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_w^0} = 2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi}{M_0} \right) \quad (11)$$

для не очень больших глубин превращения.

Полученные результаты справедливы как для полимеризационных систем, в которых активные центры являются цвиттер-ионами, так и для систем, в которых ионы, образующие активные центры, связаны только электростатическим взаимодействием. Активные центры при этом находятся в виде контактных и сольватно-разделенных ионных пар (случай 1) и константы роста и равновесия активных центров не зависят от концентрации мономера. Таким образом, специфика цвиттер-иона в этом случае никак не проявляется.

Рассмотрим случай 2, когда активные центры — цвиттер-ионы находятся в полимеризационной системе в виде ионных пар и свободных ионов. В этом случае выражения (6) и (7) также справедливы, но константы скоп-

рости мономолекулярного перехода $r_n \xrightleftharpoons[k_{-1}^{(n)}]{k_1^{(n)}} R_n$ зависят от длины актив-

ного центра.

Из системы (7) при условии $R_n = k_d^{(1)} n^{3/2} r_n$ (4) имеем

$$r_n = \frac{k_{p_1} M + k_d^{(1)} (n-1)^{3/2} k_{p_2} M}{k_{p_1} M + k_r + k_d^{(1)} n^{3/2} (k_{p_2} M + k_r)} r_{n-1} \quad (n \geq 2) \quad (12)$$

$$r_1 = \frac{k_a c M}{k_{p_1} M + k_r + k_d^{(1)} (k_{p_2} M + k_r)}$$

Отсюда для r_n имеем [9]

$$r_n = \frac{k_a c M}{k_r} \cdot \frac{1}{P_{\pm}} \cdot \frac{\exp \left\{ - \frac{1}{P_{\pm}} \sum_{x=1}^{n-1} \frac{1 + \beta x^{3/2}}{1 + \alpha x^{3/2}} \right\}}{[1 + \alpha n^{3/2}], \quad (13)}$$

где

$$P_{\pm} = \frac{k_{p_1} M}{k_r}, \quad \alpha = k_d^{(1)} \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}}, \quad \beta = k_d^{(1)} \frac{k_r}{k_r} \quad (14)$$

Рассмотрим формулу (13).

1) $\beta \neq 0$, т. е. нельзя пренебречь гибелю свободных ионов, так как в противном случае $\Sigma R_n \rightarrow \infty$, что физически не имеет смысла; 2) $\beta < \alpha^*$,

* Отметим, что условие 2) эквивалентно условию $k_{p_1} M / k_r < k_{p_2} M / k_r^1$, т. е. отношение скоростей роста к обрыву полимерной цепи для ионных пар меньше, чем для свободных ионов. Это условие означает также, что молекулярный вес полимера, «выросшего» на свободных ионах, больше, чем молекулярный вес полимера, «выросшего» на ионных парах.

так как если бы $\beta \geq a$, то концентрация активных центров длины n уменьшалась бы в большей степени по сравнению с нормальным экспоненциальным распределением $r_n \sim e^{-n/P}$ и в этом случае молекулярный вес должен уменьшаться с увеличением доли свободных ионов в системе.

Концентрация активных центров степени полимеризации n следует нормальному экспоненциальному распределению $r_n \sim e^{-n/P} \pm$ при малых n . При больших значениях n величина r_n отклоняется от нормального экспоненциального распределения и при этом нельзя пренебречь концентрацией свободных ионов R_n степени полимеризации n по сравнению с концентрацией ионных пар r_n . Концентрация свободных ионов следует нормальному экспоненциальному распределению при больших n : $R_n \sim e^{-\beta n/a^P} \pm$. Таким образом, получаются две нормальные функции распределения для различных n : для малых n концентрация ионных пар $r_n \sim e^{-n/P} \pm$ (концентрацией свободных ионов можно пренебречь); для больших n концентрация свободных ионов $R_n \sim e^{-\beta n/a^P} \pm$ (концентрацией ионных пар можно пренебречь). Каждое из этих распределений характеризуется своим среднечисловым молекулярным весом: P_{\pm} — для малых n и aP_{\pm}/β для больших n .

Для полимера P_n степени полимеризации n имеем для малых глубин превращения

$$\frac{P_n}{t} = k_r r_n + k_r' R_n$$

Получим выражения для скорости полимеризации, среднечислового и средневесового молекулярного веса (суммирование всюду будем заменять интегрированием)

$$\frac{\Sigma P_n}{t} = \int_1^{\infty} (k_r r_n + k_r' R_n) dn = k_r c M \quad (15)$$

$$\frac{\Sigma n P_n}{t} = w_0 = \frac{k_r c M}{P_{\pm}} \int_1^{\infty} n \frac{1 + \beta n^{3/2}}{1 + a n^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{P_{\pm}} \int_1^n \frac{1 + \beta x^{3/2}}{1 + a x^{3/2}} dx \right\} dn \quad (16)$$

$$\frac{\Sigma n^2 P_n}{t} = \frac{k_r c M}{P_{\pm}} \int_1^{\infty} n^2 \frac{1 + \beta n^{3/2}}{1 + a n^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{P_{\pm}} \int_1^n \frac{1 + \beta x^{3/2}}{1 + a x^{3/2}} dx \right\} dn \quad (17)$$

Выражения (16) и (17) не удается проинтегрировать строго. Однако из уравнения (16) видно, что начальная скорость полимеризации пропорциональна первой степени концентрации катализатора.

Получим решение, графически, задаваясь различными значениями P_{\pm} , a , β .

Рассмотрим величину

$$\frac{n P_n}{t \left[\frac{k_r c M}{P_{\pm}} \right]} = n \frac{1 + \beta n^{3/2}}{1 + a n^{3/2}} e^{-\beta/a(n-1)} \left[\frac{(\sqrt{n} + (1/a)^{1/2})^2}{n - \sqrt{n}(1/a)^{1/2} + (1/a)^{1/2}} \right]^{(\alpha-\beta)/3P_{\pm} \pm \alpha^{3/2}} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{2\sqrt{3}(\alpha - \beta)}{3P_{\pm} \pm \alpha^{3/2}} \left[\operatorname{arctg} \frac{2\sqrt{n} - (1/a)^{1/2}}{\sqrt{3}(1/a)^{1/2}} + \frac{\pi}{6} \right] \right\} \quad (18)$$

Результаты расчета $n P_n / t \left[\frac{k_r c M}{P_{\pm}} \right]$ и $n^2 P_n / t \left[\frac{k_r c M}{P_{\pm}} \right]$ для различных значений a , β и P_{\pm} представлены на рис. 1. Распределение для активных

центров типа (13) переходит в нормальное экспоненциальное распределение

$$r_n = \frac{k_{nc}M}{k_r} \frac{1}{P_{\pm}} e^{-n/P_{\pm}} \quad (19)$$

при очень малых значениях α и β (т. е. при $\alpha, \beta \rightarrow 0$). Действительно, при малых α и β , равных 10^{-5} и 10^{-6} соответственно $P_{\pm} = 10^2$ (рис. 1, а), получаем распределение, близкое к нормальному экспоненциальному распределению. На рис. 1 сплошная линия соответствует распределению типа

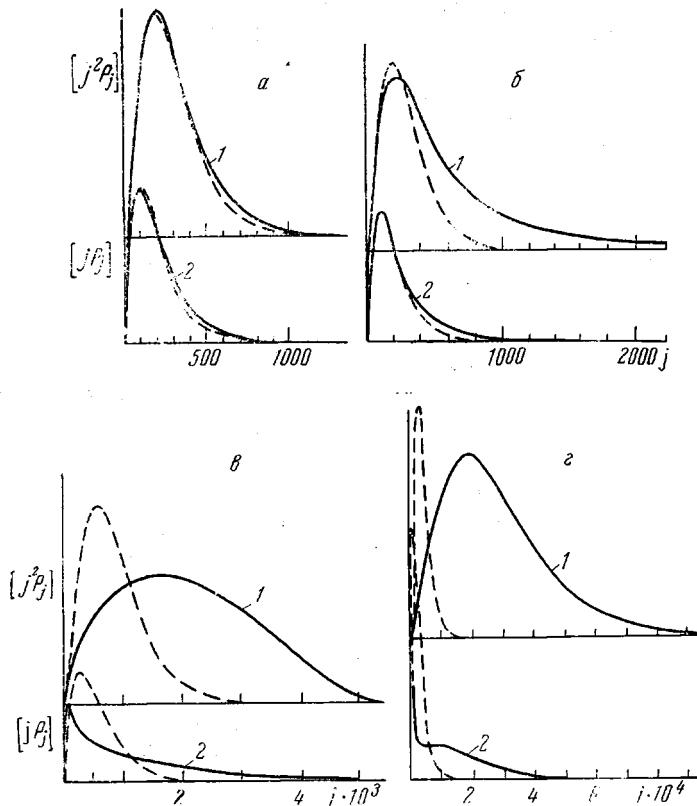


Рис. 1. Молекулярно-весовое распределение (расчет согласно уравнениям (16) и (17); $P_{\pm} = 10^2$
 а: $\alpha = 10^{-5}$, $\beta = 10^{-6}$; $\bar{P}_w = 206$ (1), $\bar{P}_n = 100$ (2); б: $\alpha = 10^{-4}$, $\beta = 10^{-5}$;
 $P_w = 300$ (1), $P_n = 110$ (2); в: $\alpha = 10^{-3}$, $\beta = 10^{-4}$; $P_w = 1050$ (1), $P_n = 300$;
 г: $\alpha = 10^{-3}$, $\beta = 10^{-5}$; $\bar{P}_w = 11800$, $\bar{P}_n = 1400$

(18), пунктирная — распределению типа (19). Как видно из рисунка, отклонения от нормального экспоненциального распределения малы; среднечисловая степень полимеризации, рассчитанная согласно распределению (18), равна 100; ширина молекулярно-весового распределения равна 2,06. Таким образом, вкладом свободных ионов при таких значениях параметров α и β можно пренебречь.

Значения параметров α и β меняются в зависимости от полярности среды как за счет изменения констант скоростей роста, так и за счет изменения константы равновесия $k_D^{(1)}$.

Увеличение параметров α и β до 10^{-4} и 10^{-5} соответственно (рис. 1, б) приводит к относительно небольшому увеличению среднечислового молекулярного веса ($P_n = 110$), но существенному увеличению средневесового молекулярного веса ($P_w = 300$). Дальнейшее увеличение параметров α и β до 10^{-3} и 10^{-4} (рис. 1, в) приводит к значительным отклонениям от норм-

мального экспоненциального распределения (19), возрастанию среднечисловой степени полимеризации до 300 и средневесовой до 1050.

На рис. 1, г приведено молекулярно-весовое распределение, рассчитанное, согласно (18), для значений $P_{\pm} = 10^2$, $\alpha = 10^{-3}$, $\beta = 10^{-5}$ (сплошные линии); среднечисловая степень полимеризации при этом равна 1400, средневесовая — 12 000; ширина молекулярно-весового распределения равна 8,5; пунктирная линия соответствует нормальному экспоненциальному распределению типа (19) с $P_n = 1400$.

Таким образом, возрастание параметров α и β приводит к значительному увеличению скорости полимеризации, среднечисловой и средневесовой степени полимеризации; при этом возрастает также ширина молекулярно-весового распределения. При достаточно больших значениях параметров α и β вклад свободных ионов достигает 90 % и более.

Полимеризация акрилонитрила на триэтилфосфине

На основании представлений, изложенных выше, рассмотрим полимеризацию акрилонитрила на триэтилфосфине, для которой было показано, что активные центры являются цвиттер-ионами.

Прежде всего убедимся, что в полимеризационной системе акрилонитрил — тетрагидрофуран — триэтилфосфин присутствует несколько типов активных центров.

Если рост и гибель полимерной цепи происходит на единственном активном центре, находящемся в виде либо ионной пары, либо в виде свободного иона, то для зависимости констант скорости роста и гибели справедливы уравнения Кирквуда для диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия [7]

$$\ln k = \ln k^0 - \frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \frac{\Sigma \Phi_i}{kT} \quad (20)$$

$$\ln k = \ln k^0 + \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{R_+} - \frac{1}{R_{\pm}} \right) + \frac{\Sigma \Phi_i}{kT}; \quad (21)$$

где k^0 — константа скорости при значении диэлектрической постоянной $\epsilon = 1$; μ — дипольные моменты и радиусы соответствующих молекул, участвующих в реакциях; Φ_i — неэлектростатические члены. При этом зависимость $\lg \bar{P}_w$ от $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ или от $1/\epsilon$ должна быть линейной*. Эти зависимости представлены на рис. 2 (табл. 1); они нелинейны, что указывает на наличие в полимеризационной системе нескольких типов активных центров — ионных пар и свободных ионов.

Рассмотрим следующие случаи полимеризации, когда активные центры различной реакционноспособности находятся в полимеризационной системе в равновесии в виде: 1) контактных и сольватноразделенных ионных пар и 2) ионных пар и свободных ионов.

Получим вначале выражение для зависимости константы мономолекулярного перехода активных центров друг в друга от диэлектрической постоянной среды. Изменение свободной энергии ионов в случае 1 равно

$$\Delta F_3 = \frac{\mu_{\pm 1}^2}{R_{\pm 1}} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{e^2}{\epsilon r_{\pm 2}} + \frac{e^2}{r_{\pm 1}}$$

* Так как $\bar{P}_w = 2(k_p/k_r)M$ и если отсутствует специфическая сольватация. В данном случае специфическая сольватация отсутствует, так как независимо от того, каким образом увеличена диэлектрическая постоянная среды — увеличением ли концентрации полярного растворителя или концентрации мономера — наблюдается одинаковое увеличение начальной скорости полимеризации и молекулярного веса полимера, т. е. последние зависят только от диэлектрической постоянной системы (табл. 1).

и в случае 2

$$\Delta F_s = \frac{\mu_{\pm}^2}{R_{\pm}^3} \cdot \frac{e-1}{2e+1} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \left(1 - \frac{1}{e} \right) + \frac{e^2}{r_{\pm}} \quad (22)$$

В эти выражения входят десольватация ионной пары, изменение кулоновского взаимодействия ионов при изменении расстояния между ними и сольватация ионов (которую для сольватно-разделенной ионной пары будем считать равной сольватации ионов).

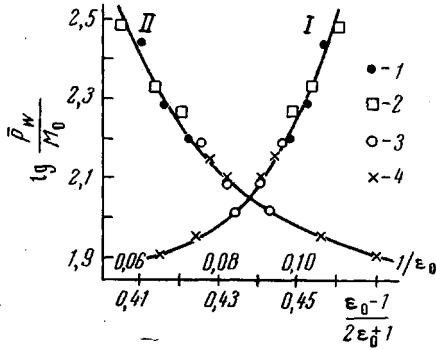


Рис. 2

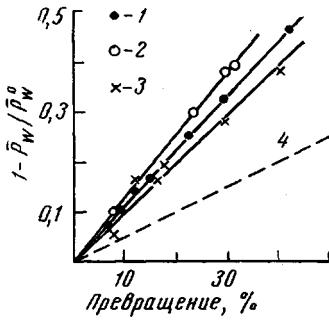


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\lg(\bar{P}_w/M_0)$ от $(\epsilon_0 - 1) / (2\epsilon_0 + 1)$ (II) и от $1 / \epsilon_0$ (I). Растворитель — тетрагидрофуран с добавками диметилформамида (1), диметилсульфоксида (2), акрилонитрила (3) и толуола (4); $(C_2H_5)_3P = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, выход 16–17%, 25°

Рис. 3. Зависимость $1 - \bar{P}_w / \bar{P}_w^0$ от глубины полимеризации

Начальная концентрация акрилонитрила: 1 — 3,02, 2 — 2,65, 3 — 2,30 моль/л; $(C_2H_5)_3P = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — теоретическая прямая согласно уравнению (10a)

Подставив выражения (22) в уравнение (1) при условиях (2) и (3), получим для константы равновесия в случае 1

$$k_d = D \cdot e^{A_d / e}, \quad (23)$$

где

$$D = \left(\frac{r_{\pm_1}}{r_{\pm_1}} \right)^2 \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \left[\frac{\mu_{\pm_1}^2}{R_{\pm_1}^3} - e^2 \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} - \frac{2}{r_{\pm_1}} \right) \right] \right\} \quad (24)$$

$$A_d = \frac{1}{2kT} \left\{ \frac{3}{2} \frac{\mu_{\pm_1}^2}{R_{\pm_1}^3} - e^2 \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} - \frac{2}{r_{\pm_1}} \right) \right\}$$

и в случае 2

$$k_d = k_d^{(1)} n^{3/2} = D n^{3/2} e^{A_d / e}, \quad (25)$$

где

$$D = \left(\frac{2\pi l^2}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{V_s} \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \left[\frac{\mu_{\pm}^2}{R_{\pm}^3} - e^2 \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} - \frac{2}{r_{\pm}} \right) \right] \right\} \quad (26)$$

$$A_d = \frac{1}{2kT} \left\{ \frac{3}{2} \frac{\mu_{\pm}^2}{R_{\pm}^3} - e^2 \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \right\}$$

Для выяснения природы активного центра рассмотрим зависимости молекулярного веса поликарилонитрила и начальные скорости полимеризации от диэлектрической постоянной среды. Последовательно рассмотрим оба предельных случая.

Случай 1. В данном случае для решения уравнения (9), которое определяет средневесовую степень полимеризации, нужно учесть зависимость констант от диэлектрической постоянной среды, которая в свою очередь

зависит от концентрации добавок толуола, диметилформамида, диметилсульфоксида и от исходной концентрации полярного мономера — акрилонитрила ($\epsilon = 38$) и изменяется по ходу полимеризации.

Получим выражение для зависимости диэлектрической постоянной смеси растворитель — мономер — полимер от концентрации мономера по аддитивной формуле

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 V_1 + \epsilon_2 V_2}{V_1 + V_2} = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{\epsilon_0} \cdot \frac{M_{wM}}{\rho_M \cdot 1000} (M_0 - M) \right], \quad (27)$$

где V — объем, M_{wM} , ρ_M , M — молекулярный вес, плотность и концентрация мономера (моль/л), ϵ_0 , ϵ_2 — начальная диэлектрическая постоянная смеси растворитель — мономер и мономера.

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса полиакрилонитрила и начальной скорости полимеризации от диэлектрической постоянной среды

$[(C_2H_5)_3P] = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, выход 16—17%, среда — тетрагидрофуран

M_0 , моль/л	ϵ	Добавки, об. %	Молеку- лярный вес	$w_1 \cdot 10^2$, моль/л· мин	M_0 , моль/л	ϵ	Добавки, об. %	Молеку- лярный вес	$w_1 \cdot 10^2$, моль/л· мин
2,30	12,1	—	15000	4,5					
2,65	12,9	—	20200	9,0	2,65	14,3	3,75 **	26500	—
3,02	13,3	—	25200	14	2,65	15,8	7,5 **	30200	—
2,65	12,2	12,6 *	18000	—	2,65	18,2	13,75 **	42700	—
2,65	10,8	37,5 *	14700	—	2,65	14,0	3,75 ***	22500	12
2,65	9,4	57,5 *	12800	—	2,65	15,2	7,5 ***	27500	17
2,65	8,3	82,5 *	11500	—	2,65	16,7	12,5 ***	39500	30

* Толуол. ** Диметилсульфоксид. *** Диметилформамид.

Подставим выражения для констант скорости роста на контактных и сольватно-разделенных ионных парах типа (20) и для константы k_d (23) в уравнении (9) при условии (27). Окончательное выражение для средневесовой степени полимеризации

$$\bar{P}_w = 2(A + B) M_0 \left[1 - \frac{\Pi}{2M_0} \left(1 - M_0 \frac{\alpha A + \beta B}{A + B} \right) \right]$$

или

$$1 - \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_w^0} = \frac{\Pi}{2M_0} \left(1 - M_0 \frac{\alpha A + \beta B}{A + B} \right), \quad (28)$$

где

$$A = \frac{k_{p_1}^0}{k_r} \exp \left[- \frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right), \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right],$$

$$\alpha = \frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right), \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_0)}{(2\epsilon_0 + 1)^2} \cdot \frac{M_{wM}}{\rho_M \cdot 1000},$$

$$B = \frac{k_{p_2}^0}{k_r} \cdot D \exp \left[- \frac{1}{2kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \right] \exp \left[\left(A_d + \frac{3}{4kT} \sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) / \epsilon_0 \right],$$

$$\beta = \left[A_d + \frac{3}{4kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \right] \frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{\epsilon_0^2} \cdot \frac{M_{wM}}{\rho_M \cdot 1000}$$

На рис. 3 (табл. 2) представлена зависимость молекулярного веса полиакрилонитрила, полученного в растворе тетрагидрофурана, от глубины превращения для начальных концентраций акрилонитрила, равных 3,02,

2,65 и 2,30 моль/л. Как видно из рис. 3, зависимость $1 - \bar{P}_w / \bar{P}_w^0$ от глубины превращения линейна, и наклон прямых близок к единице. Пунктирная прямая построена согласно уравнению (10, а).

Из уравнения (28) и рис. 3 следует, что

$$M_0 \frac{\alpha A + \beta B}{A + B} \approx -1,$$

и в дальнейшем эту величину будем считать близкой к -1 .

Рассмотрим зависимость средневесовой степени полимеризации (28) от диэлектрической постоянной системы

$$\frac{\bar{P}_w}{2M_0 \left(1 - \frac{\Pi}{M_0}\right)} = \frac{k_{p_1}^0}{k_r} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right] + \\ + \frac{k_{p_2}^0}{k_r} D \exp \left[-\frac{1}{2kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \right] \exp \left\{ \left[A_n + \frac{3}{4kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \right] / \epsilon_0 \right\} \quad (29)$$

При сделанных предположениях рост полимерной цепи происходит на активном центре, находящемся то в виде контактной, то в виде сольватно-разделенной ионной пары, и переход одного вида активных центров в другой происходит много раз за время развития цепи. Первое слагаемое в выражении (29) соответствует той части полимерной цепи, которая «выросла» на контактной ионной паре; второе соответствует росту на сольватно-разделенной ионной паре.

Зависимости $\lg [\bar{P}_w / 2M_0 (1 - \Pi / M_0)]$ от $(\epsilon_0 - 1) / (2\epsilon_0 + 1)$ и от $1 / \epsilon_0$ представлены на рис. 4 (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно из рис. 4, эти зависимости нелинейны. При малых диэлектрических постоянных рост полимерной цепи происходит в основном на контактных ионных парах;

Таблица 2

Зависимость молекулярного веса поликарбонитрила
от конверсии

$[(C_2H_5)_3P] = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25°, ТГФ

M_0 , моль/л					
3,02		2,65		2,30	
степень конверсии, %	молекулярный вес	степень конверсии, %	молекулярный вес	степень конверсии, %	молекулярный вес
7,5	27500	8,0	22500	8,5	17000
15,0	25000	9,5	22500	11,5	15000
22,5	22500	12,5	21500	15,5	15000
29,5	20200	23,5	17500	17,5	14500
42,5	16000	29,5	15500	29,5	13000
		31,5	15200	40,5	11200

рост на сольватно-разделенных ионных парах пренебрежимо мал. С увеличением диэлектрической постоянной среды увеличивается доля сольватно-разделенных ионных пар и возрастает их вклад как в скорость полимеризации, так и в молекулярный вес, что приводит к отклонению от линейной зависимости. Таким образом, при значениях диэлектрической постоянной 8–18 имеет место промежуточный случай, когда следует учитывать рост на обоих типах ионных пар.

Попытаемся разделить рост на контактных и сольватно-разделенных ионных парах. Для этого проведем прямую 3 на рис. 4 как касательную к кривой 1 при низких диэлектрических постоянных среды. Прямая 3

(рис. 4) соответствует такой зависимости $\lg [\bar{P}_w / 2M_0(1 - \Pi / M_0)]$ от $(\varepsilon_0 - 1) / (2\varepsilon_0 + 1)$, как если бы молекулярный вес был обусловлен ростом только на контактных ионных парах. Именно рост на сольватно-разделенных ионных парах приводит к отклонению этой зависимости от линейной. Прямую 3 (рис. 4) проводим таким образом, чтобы выражение

$$\lg \left\{ \frac{\bar{P}_w}{2M_0 \left(1 - \frac{\Pi}{M_0} \right)} - \frac{k_{p_1}^0}{k_r} \exp \left[- \frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right) \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0 + 1} \right] \right\}$$

зависело линейно от $1/\varepsilon_0$. В квадратных скобках здесь стоит выражение, относящееся к той части полимера, которая обусловлена ростом на

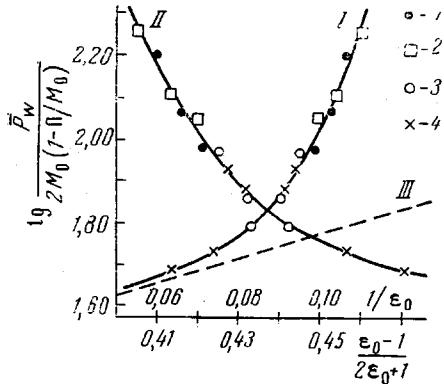


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg [\bar{P}_w / 2M_0(1 - \Pi / M_0)]$ от $(\varepsilon_0 - 1) / (2\varepsilon_0 + 1)$ (I) и от $1/\varepsilon_0$ (II). «Рост» только на контактных ионных парах (III)

Тетрагидрофuran с добавками: 1 — ДМФА, 2 — ДМСО, 3 — акрилонитрил, 4 — толуол; $(C_2H_5)_3P = 3,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л, выход 16—17%, 25°

Рис. 5. Зависимость $\lg \left[\frac{\bar{P}_w}{2M_0(1 - \Pi / M_0)} - \frac{k_{p_1}^0}{k_r} \right]$ от $1/\varepsilon_0$. Условия те же, что и на

рис. 4

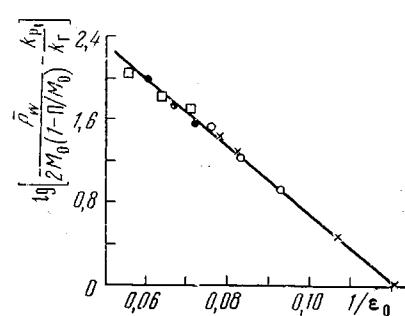


Рис. 5

сольватно-разделенных ионных парах. Эта зависимость представлена на рис. 5. Из рис. 4 и 5 определим величины

$$\frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right)_1 = -6,8; \quad \frac{k_{p_1}^0}{k_r} = 2,8; \quad (30a)$$

$$A_d + \frac{3}{4kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right)_2 = -73,5; \quad \frac{k_{p_2}^0}{k_r} D \exp \left[- \frac{1}{2kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right)_2 \right] = 10^{3,9} \quad (30b)$$

Рассмотрим зависимость начальной скорости полимеризации от диэлектрической постоянной среды с учетом зависимости констант (20) и (23) от диэлектрической постоянной среды. Из уравнения (8) получим

$$w_0 = k_a c_0 M_0^2 (A + B), \quad (31)$$

где A и B даются выражением (28).

В данном случае константа скорости инициирования k_a есть константа скорости взаимодействия двух диполей — молекул мономера и катализатора, и зависимость константы от диэлектрической постоянной среды дается уравнением (25). Из (31) и (28) получим

$$\lg k_a = \lg \frac{2w_0(1 - \Pi/M_0)}{c_0 M_0 \bar{P}_w} = \lg k_a^0 - \frac{1}{2,3kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right)_{12} \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0 + 1}. \quad (32)$$

Эта зависимость $\lg k_a$ от $(\varepsilon_0 - 1) / (2\varepsilon_0 + 1)$ представлена на рис. 6 (см.

также табл. 2). Из рис. 6 определим величины

$$\frac{1}{kT} \left(\sum \frac{\mu^2}{R^3} \right)_u = -4,5; \quad \lg k_u^0 = -10 \quad (33)$$

Константа скорости инициирования возрастает при увеличении диэлектрической постоянной среды, т. е. активированное состояние инициирования является весьма полярным.

Из уравнения (31) следует также, что начальная скорость полимеризации должна быть пропорциональна второй степени концентрации мономера. Однако при полимеризации акрилонитрила в малополярном растворителе — толуоле ($\epsilon = 2,38$) было найдено, что начальная скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в степени 4,6, в более полярном тетрагидрофуране ($\epsilon = 7,58$) — в степени 3,8 и второй степени в диметилформамиде ($\epsilon = 37,5$) и ацетонитриле ($\epsilon = 37,5$). В двух последних случаях диэлектрические постоянные близки диэлектрической постоянной мономера ($\epsilon = 38$), так что изменение концентрации мономера не меняет полярности среды. Таким образом, порядок реакции по мономеру уменьшается при увеличении диэлектрической постоянной среды. Аномальная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера связана с тем, что при увеличении любым способом полярности среды увеличиваются константа скорости инициирования k_u и величины A и B . Чем

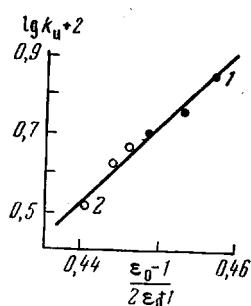


Рис. 6. Зависимость константы скорости инициирования от диэлектрической постоянной среды. ТГФ с добавками ДМФА (1) и акрилонитрила (2), 25°.

ниже полярность растворителя, тем более крутая зависимость правой части (27) от концентрации добавленного мономера; при достаточно высоких полярностях среды правая часть (29) перестает зависеть от концентрации добавленного мономера.

Таким образом, истинный порядок реакции по мономеру независимо от полярности среды равен двум. Действительно, начальная скорость полимеризации пропорциональна второй степени концентрации мономера при проведении полимеризации в изодиэлектрических условиях ($\epsilon = 12-13$) с добавками ацетонитрила; при этом величины A и B остаются постоянными (см. уравнение (31)) [8]. Формальная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера при различных диэлектрических постоянных среды может быть существенно выше двух, как это и наблюдается при полимеризации в средах с низкой диэлектрической постоянной.

Из условия (33), так как дипольные моменты триэтилfosфина и акрилонитрила равны соответственно 1,35 и 3,4 D и принимая значения радиусов молекул 3—4 Å, для активированного состояния инициирования получим $\mu_u^{\pm 2}/R_u^{\pm 3} = 2,2 \cdot 10^{-12}$ эрг. Отсюда для расстояния между ионами r_u^{\pm} и для радиуса активированного состояния инициирования R_u^{\pm} , в частности, получим $r_u^{\pm} \approx 5 \text{ Å}$, $R_u^{\pm} \approx 6-6,5 \text{ Å}$.

Из условия (30а) получим для активированного состояния роста контактной ионной пары $\mu_u^{\pm 2}/R_u^{\pm 3} = 2,7 \cdot 10^{-12}$ эрг; это соотношение получено в предположении, что состояние контактной ионной пары близко к активированному состоянию инициирования. Отсюда для расстояния между ионами r_{\pm}^{\pm} и радиуса R_{\pm}^{\pm} активированного состояния роста контактной ионной пары получим следующие значения: $r_{\pm}^{\pm} = 6,5 \text{ Å}$, $R_{\pm}^{\pm} = 7 \text{ Å}$.

Подставим полученные значения в (30б) и в предположении, что состояние сольватно-разделенной ионной пары близко к активированному состоянию контактной ионной пары, получим соотношение

$$\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} - \frac{2}{r_{\pm}} = 0,43,$$

откуда величины радиусов ионов $(C_2H_5)_3P^+CH_2CH(CN)^-$ и $CH_2CH(CN)$ должны быть порядка 2—2,5 Å. Эти величины радиусов ионов, по-видимому, слишком малы.

Из соотношений (30), (32) не удается одновременно получить разумные значения для расстояний между ионами, радиусов контактных и сольватно-разделенных ионных пар и радиусов ионов. Если для радиусов ионов принять величину порядка 5 Å, что более вероятно, то для параметров ионных пар получим слишком малые значения.

Таким образом, экспериментальные результаты не могут быть объяснены на основании механизма полимеризации, связанного с участием ионных пар двух типов.

Случай 2. Для этого случая начальная скорость полимеризации и молекулярный вес полимера даются уравнениями (15) — (17). Эти уравнения были решены графически для различных значений P_{\pm} , α , β (рис. 1). Возрастание параметров α , β (14) приводит к резкому увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярного веса полимера.

Так, например, как следует из расчета (рис. 1, б и в), увеличение параметров α и β на порядок приводит к возрастанию средневесовой степени полимеризации втрое. При полимеризации акрилонитрила на триэтилфосфине возрастание средневесового молекулярного веса от 11500 до 42700, т. е. в 3,7 раза (табл. 1), происходит при изменении диэлектрической постоянной среды от 8,3 до 18,2. Рассмотрим, при каких значениях радиусов ионов R_+ , R_- и при каком изменении диэлектрической постоянной среды (8—18) величина k_d^1 возрастет в 10 раз. Из (26) получим, что A_d должно быть равным —35 — 40.

Если величина k_d^1 равна 10^{-5} для значения $\epsilon = 18$, то для радиусов ионов, расстояния между ионами в ионной паре, радиуса ионной пары и для отношения констант скорости роста на свободных ионах и ионных парах получим следующие значения:

$$R_+ \approx 6 \text{ Å}; \quad r_{\pm} \approx 7,0 \text{ Å} \quad k_- / k_{\pm} = 10^2$$

$$R_- \approx 4 \text{ Å}; \quad R_{\pm} \approx 6,5 \text{ Å}$$

Полученные значения параметров ионных пар и свободных ионов представляются более разумными. При этом свободные ионы являются существенно более реакционными по сравнению с ионными парами, что находится в соответствии с экспериментальными результатами, обнаруженными, например, при исследовании полимеризации стирола на системах типа Шварца [6].

Полученные данные позволяют сделать вывод, что схема полимеризации с участием активных центров в виде ионных пар и свободных ионов является вполне разумной. Все полученные кинетические данные позволяют объяснить экспериментальные закономерности.

Тем не менее, использованные методы являются косвенными, и существование цвиттер-ионов в полимеризационной системе в виде ионных пар и свободных ионов требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Выводы

1. Рассмотрена кинетика полимеризации с участием цвиттер-ионов как активных центров, которые находятся в системе в равновесии в виде 1) контактных и сольватно-разделенных ионных пар и 2) ионных пар и свободных ионов, причем каждый из типов активных центров обладает существенно различной реакционной способностью. На основании электростатической модели и модели свободно-сочлененной полимерной цепи получено выражение для мономолекулярной константы перехода активных центров друг в друга; во втором случае эта константа пропорциональна

длине полимерной молекулы в степени $\frac{3}{2}$ (т. е. скорость роста данной полимерной молекулы возрастает при увеличении ее длины, так как реакционная способность свободных ионов выше реакционной способности ионных пар). Для обоих случаев получены выражения для скорости полимеризации и молекулярного веса полимера, причем во втором случае ширина молекулярно-весового распределения может быть существенно больше двух.

2. Полимеризация акрилонитрила на триэтилфосфине протекает по анионному механизму с участием активных центров в виде цвиттер-ионов. Кинетические особенности полимеризации (резкое возрастание скорости полимеризации и молекулярного веса полиакрилонитрила при увеличении полярности среды) указывают на механизм полимеризации с участием ионных пар и свободных ионов; константа скорости роста на свободном ионе на два порядка выше, чем на ионной паре.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. O. Högner, H. Jurgeleit, K. Klüppel, Liebigs Ann. Chem., 591, 108, 1955.
2. Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 180, 143, 1968.
3. М. А. Маркевич, Н. Ф. Кедрина, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 185, 125, 1969.
4. М. А. Маркевич, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 187, 609, 1969.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эстрин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964.
6. М. Шварц, Карбанионы, живые полимеры и процессы передачи электрона, Изд-во иностр. лит., 1970.
7. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
8. Е. В. Кочетов, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1018, 1022, 1966.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.

KINETICS OF POLYMERIZATION WITH THE PARTICIPATION OF ZWITTER IONS

M. A. Markevitch, E. V. Kot shetov, N. S. Enikolopyan

Summary

Anionic polymerization in the presence of triethylphosphine occurs with a participations of zwitter ion propagating centers. Initiation is slow and is increased simultaneously with an increase of the medium's dielectrical constant. The propagating centers in polymerization can be either 1) contacting or closly neighbouring ionic pairs or 2) entirely free ions or separated ion pairs. In both cases the transfer constant from one kind of propagating center to another depends on the dielectrical constant of the medium. In the second case this constant is also proportional to the degree of polymerization ($N = 3/2$). Molecular weight distribution function expressions were obtained. Experimental data favour a polymerization mechanism with separated ion pairs or free ions participating.