

УДК 541.64:678-13

О НЕОБЫЧНОМ ХАРАКТЕРЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТ СООТНОШЕНИЯ МОНОМЕРОВ

С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский

Известно, что при радикальной сополимеризации двух мономеров с ростом содержания одного из мономеров в исходной смеси скорость сополимеризации последовательно возрастает или убывает, причем в ряде случаев она проходит при этом через один максимум или один минимум [1, 2]. Поэтому представляет интерес необычная зависимость скорости сополимеризации от состава смеси мономеров, которая была найдена при изучении радикальной сополимеризации этилена под давлением с некоторыми элементоорганическими мономерами, содержащими кремний или фосфор [3].

В качестве примера на рис. 1 показана зависимость скорости блочной сополимеризации этилена с винилтриэтоксисиланом (ВТЭОС) от содержания ВТЭОС в исходной смеси мономеров.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию проводили в качающемся автоклаве объемом 0,437 л (откалиброванном для расчета количества находящегося в нем этилена) при 1400 атм, 160°, в течение 30 мин. с инициатором промышленной ди-трет-бутилперекисью, начальная концентрация которой составляла $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Использовали этилен нефтяного происхождения, содержащий следующие примеси: O_2 , N_2 , CO — 0,0005; N_2 — 0,003; CO_2 — 0,0004; CH_4 — 0,05; C_2H_6 — 0,2; C_3H_8 , C_4H_{10} , *изо*- C_4H_{10} , C_4H_8 , C_3H_6 , C_2H_2 — 0,0002 об.%. Кроме того, в процессе сжатия в этилен попадала вода (из газгольдера с раствором $CaCl_2$). ВТЭОС был получен этерификацией винилтрихлорсилана этиловым спиртом, т. кип. 156—157°, n_D^{25} 1,3955 и d_4^{25} 0,9074 г/см³. Содержание в нем гидролизуемого Cl составляло 0,18 вес.%.

ВТЭОС и растворенный в нем инициатор вводили в автоклав в токе этилена. В процессе реакции давление поддерживали постоянным путем подпитки этилена при каждом понижении давления на 50 атм (в течение опыта дополнительное количество этилена не превышало 10% от исходного). Судя по полной растворимости ВТЭОС в гектане, моделирующем сжатый этилен, смесь мономеров представляла собой гомогенную фазу. После окончания опыта продукты сразу выгружали из автоклава, пересаждали и вакуумировали до постоянного веса.

Все опыты проводили в строго одинаковых условиях за исключением количества исходного ВТЭОС, которое изменялось от 5 до 200 мл и определяло соотношение мономеров в исходной реакционной смеси (концентрация мономеров выражена в моль/моль или мол.%, и является величиной относительной: $A / (A + B)$ или $B / (A + B)$).

Относительную вязкость сополимеров определяли в растворе декалина при 100° и концентрации раствора 0,14 г/100 мл. Для двух образцов, полученных при концентрации ВТЭОС в исходной смеси 0 и 13,8 мол.%, был определен молекулярный вес, составлявший соответственно ~ 35 000 (вискозиметрически в декалине) и ~ 7400 (криоскопически в нафталине).

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что в области малых концентраций ВТЭОС скорость сополимеризации с ростом содержания ВТЭОС в исходной смеси происходит последовательно, сначала через четко выраженный минимум, а потом через так же четко выраженный максимум. При этом такое необычное

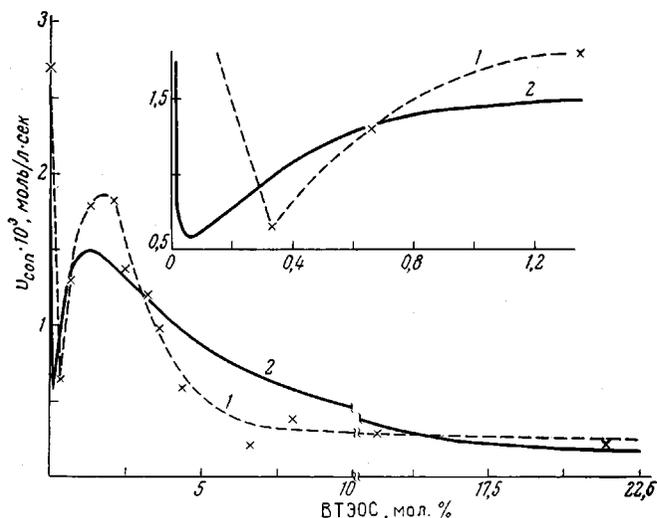


Рис. 1. Зависимость скорости блочной радикальной сополимеризации ВТЭОС с этиленом от содержания ВТЭОС в исходной смеси:

1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по формуле (10).
Верхняя часть рисунка — начальный участок кривой

изменение скорости сополимеризации происходит в очень узком диапазоне состава исходной смеси, который составляет несколько мол. %. Такая же зависимость с минимумом и максимумом при увеличении содержания второго мономера наблюдалась для скорости сополимеризации этилена с $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и эфирами винилфосфоновой кислоты.

Насколько нам известно, такого рода зависимость ранее не наблюдалась, и поэтому представляет интерес попытаться ее интерпретировать. Рассмотрим с этой целью общий случай сополимеризации двух мономеров А и В, отличающихся указанными ниже характерными особенностями.

Таблица 1

Константы, использованные для расчета скорости сополимеризации А с В

Константы		Варианты наборов констант				
обозначения	размерность	1	2	3	4	5
r_A	—	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
r_B	—	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
k_{AA}	л/моль·сек	10	10	10	10	10
k_{AB}	»	100	100	100	100	100
k_{BB}	»	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
k_{BA}	»	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
k_{oA}	»	10^7	$2,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
k_{oB}	»	10^7	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
k_{oAB}	»	$5 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^4$
K	моль/л	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
k_1	л/моль·сек	$4 \cdot 10^6$	10^4	10^4	10^4	10^4
k_2	»	10^4	10^4	10^4	10^4	10^4
k_3	сек ⁻¹	10^2	10^2	10^2	10^2	10^2
$v_{ин}$	моль/л·сек	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
I	моль/л	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}

Таблица 2

Расчет по формуле (10) зависимости скорости сополимеризации ВТЭОС (А)
с этиленом (В) от состава смеси мономеров
(константы из табл. 1, вариант 1)

A, моль/моль	(A+B), моль/г	A, моль/г	σ	$2r_{AB}S \cdot 10^{-4}$	$4k_{AB}Sv_{ин}$	q^2A^2	\sqrt{F}	qA	$v_{соп} \cdot 10^3$, моль/л·сек
0	17,7	0	234,6	3,91	0,203	0	0,451	0	2,71
10^{-8}	17,7	$1,8 \cdot 10^{-7}$	234,6	3,91	0,203	$5,00 \cdot 10^{-9}$	0,451	$7,08 \cdot 10^{-5}$	2,71
10^{-7}	17,7	$1,8 \cdot 10^{-6}$	234,6	3,91	0,203	$5,00 \cdot 10^{-7}$	0,451	$7,08 \cdot 10^{-4}$	2,71
10^{-6}	17,7	$1,8 \cdot 10^{-5}$	234,6	3,91	0,203	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,451	$7,08 \cdot 10^{-3}$	2,67
$2 \cdot 10^{-6}$	17,7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	234,6	3,91	0,203	$1,96 \cdot 10^{-4}$	0,451	$1,40 \cdot 10^{-2}$	2,63
10^{-5}	17,7	$1,8 \cdot 10^{-4}$	234,6	3,91	0,203	$4,63 \cdot 10^{-3}$	0,456	$6,82 \cdot 10^{-2}$	2,34
$2 \cdot 10^{-5}$	17,7	$3,5 \cdot 10^{-4}$	234,6	3,91	0,203	$1,75 \cdot 10^{-2}$	0,469	$1,32 \cdot 10^{-1}$	2,03
10^{-4}	17,7	$1,8 \cdot 10^{-3}$	234,6	3,92	0,204	$2,61 \cdot 10^{-1}$	0,683	$5,11 \cdot 10^{-1}$	1,03
$1,5 \cdot 10^{-4}$	17,7	$2,7 \cdot 10^{-3}$	234,5	3,93	0,204	$4,39 \cdot 10^{-1}$	0,804	$6,63 \cdot 10^{-1}$	0,84
$2 \cdot 10^{-4}$	17,7	$3,5 \cdot 10^{-3}$	234,5	3,93	0,204	$5,96 \cdot 10^{-1}$	0,895	$7,72 \cdot 10^{-1}$	0,73
$3 \cdot 10^{-4}$	17,7	$5,3 \cdot 10^{-3}$	234,3	3,95	0,205	$8,21 \cdot 10^{-1}$	1,014	$9,07 \cdot 10^{-1}$	0,64
$5 \cdot 10^{-4}$	17,7	$8,8 \cdot 10^{-3}$	234,0	3,97	0,206	$9,93 \cdot 10^{-1}$	1,096	$9,97 \cdot 10^{-1}$	0,58
10^{-3}	17,6	$1,8 \cdot 10^{-2}$	233,4	4,04	0,210	$8,53 \cdot 10^{-1}$	1,033	$9,24 \cdot 10^{-1}$	0,63
$2 \cdot 10^{-3}$	17,6	$3,5 \cdot 10^{-2}$	232,1	4,16	0,217	$4,75 \cdot 10^{-1}$	0,832	$6,89 \cdot 10^{-1}$	0,79
$4 \cdot 10^{-3}$	17,5	$7,0 \cdot 10^{-2}$	229,6	4,48	0,233	$1,90 \cdot 10^{-1}$	0,651	$4,36 \cdot 10^{-1}$	1,10
$6 \cdot 10^{-3}$	17,4	$1,0 \cdot 10^{-1}$	227,0	4,84	0,251	$1,01 \cdot 10^{-1}$	0,594	$3,18 \cdot 10^{-1}$	1,29
$8 \cdot 10^{-3}$	17,3	$1,4 \cdot 10^{-1}$	224,6	5,24	0,272	$6,32 \cdot 10^{-2}$	0,578	$2,52 \cdot 10^{-1}$	1,41
10^{-2}	17,2	$1,7 \cdot 10^{-1}$	222,3	5,68	0,296	$4,33 \cdot 10^{-2}$	0,582	$2,08 \cdot 10^{-1}$	1,46
$1,2 \cdot 10^{-2}$	17,1	$2,0 \cdot 10^{-1}$	219,8	6,12	0,318	$3,15 \cdot 10^{-2}$	0,592	$1,78 \cdot 10^{-1}$	1,49
$1,4 \cdot 10^{-2}$	17,0	$2,4 \cdot 10^{-1}$	217,4	6,60	0,343	$2,39 \cdot 10^{-2}$	0,606	$1,55 \cdot 10^{-1}$	1,49
$1,6 \cdot 10^{-2}$	16,9	$2,7 \cdot 10^{-1}$	215,1	7,12	0,371	$1,91 \cdot 10^{-2}$	0,625	$1,38 \cdot 10^{-1}$	1,47
$1,8 \cdot 10^{-2}$	16,8	$3,0 \cdot 10^{-1}$	212,8	7,66	0,399	$1,54 \cdot 10^{-2}$	0,644	$1,24 \cdot 10^{-1}$	1,44
$2 \cdot 10^{-2}$	16,7	$3,3 \cdot 10^{-1}$	210,6	8,26	0,430	$1,27 \cdot 10^{-2}$	0,665	$1,13 \cdot 10^{-1}$	1,41
$2,3 \cdot 10^{-2}$	16,5	$3,8 \cdot 10^{-1}$	207,1	9,18	0,478	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,698	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,35
$2,6 \cdot 10^{-2}$	16,4	$4,3 \cdot 10^{-1}$	204,0	10,2	0,528	$8,09 \cdot 10^{-3}$	0,733	$8,98 \cdot 10^{-2}$	1,29
$3,0 \cdot 10^{-2}$	16,2	$4,9 \cdot 10^{-1}$	200,0	11,6	0,603	$6,23 \cdot 10^{-3}$	0,781	$7,90 \cdot 10^{-2}$	1,21
$3,5 \cdot 10^{-2}$	16,0	$5,6 \cdot 10^{-1}$	195,0	13,5	0,702	$4,77 \cdot 10^{-3}$	0,840	$6,92 \cdot 10^{-2}$	1,11
$4,0 \cdot 10^{-2}$	15,8	$6,3 \cdot 10^{-1}$	190,6	15,6	0,810	$3,79 \cdot 10^{-3}$	0,902	$6,15 \cdot 10^{-2}$	1,03
$4,5 \cdot 10^{-2}$	15,6	$7,0 \cdot 10^{-1}$	186,3	17,7	0,921	$3,07 \cdot 10^{-3}$	0,963	$5,55 \cdot 10^{-2}$	0,95
$5,0 \cdot 10^{-2}$	15,4	$7,7 \cdot 10^{-1}$	182,1	20,1	1,04	$2,58 \cdot 10^{-3}$	1,02	$5,08 \cdot 10^{-2}$	0,88
$6,0 \cdot 10^{-2}$	15,0	$9,0 \cdot 10^{-1}$	173,6	24,9	1,29	$1,89 \cdot 10^{-3}$	1,14	$4,35 \cdot 10^{-2}$	0,76
$7,0 \cdot 10^{-2}$	14,6	1,0	165,2	29,9	1,56	$1,49 \cdot 10^{-3}$	1,25	$3,85 \cdot 10^{-2}$	0,67
$8,0 \cdot 10^{-2}$	14,2	1,1	157,0	35,2	1,83	$1,20 \cdot 10^{-3}$	1,35	$3,46 \cdot 10^{-2}$	0,59
$9,0 \cdot 10^{-2}$	13,9	1,2	150,8	41,0	2,13	$9,97 \cdot 10^{-4}$	1,46	$3,16 \cdot 10^{-2}$	0,53
0,10	13,5	1,4	144,6	46,7	2,43	$8,48 \cdot 10^{-4}$	1,56	$2,92 \cdot 10^{-2}$	0,47
0,15	12,1	1,8	117,0	76,5	3,98	$4,83 \cdot 10^{-4}$	1,99	$2,20 \cdot 10^{-2}$	0,30
0,20	11,0	2,2	96,7	107	5,55	$3,26 \cdot 10^{-4}$	2,36	$1,81 \cdot 10^{-2}$	0,21
0,25	10,0	2,5	80,8	136	7,07	$2,50 \cdot 10^{-4}$	2,65	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,16
0,30	9,2	2,8	67,4	162	8,43	$2,06 \cdot 10^{-4}$	2,90	$1,44 \cdot 10^{-2}$	0,12
0,35	8,5	3,0	56,9	186	9,70	$1,79 \cdot 10^{-4}$	3,11	$1,34 \cdot 10^{-2}$	0,10
0,40	8,0	3,2	48,7	212	11,0	$1,56 \cdot 10^{-4}$	3,31	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,08
0,45	7,4	3,3	40,9	230	11,9	$1,42 \cdot 10^{-4}$	3,45	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,06
0,50	7,0	3,5	34,5	248	12,9	$1,31 \cdot 10^{-4}$	3,59	$1,14 \cdot 10^{-2}$	0,05
0,60	6,3	3,8	25,2	289	15,1	$1,11 \cdot 10^{-4}$	3,88	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,03
0,70	5,6	3,9	17,0	314	16,3	$1,02 \cdot 10^{-4}$	4,04	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,02
0,80	5,1	4,1	10,7	333	17,3	$9,60 \cdot 10^{-5}$	4,16	$9,80 \cdot 10^{-3}$	0,01
0,90	4,7	4,2	5,8	352	18,3	$9,05 \cdot 10^{-5}$	4,28	$9,53 \cdot 10^{-3}$	0,007
1,0	4,3	4,3	1,8	369	19,3	$8,60 \cdot 10^{-5}$	4,39	$9,28 \cdot 10^{-3}$	0,002

Примечание. $\sigma = r_A A^2 + 2AB + r_B B^2$; $S = \frac{k_{OA}}{k_{AB}} A^2 + 2 \frac{k_{OAB}}{k_{AB} k_{BA}} AB + \frac{k_{OB}}{k_{BA}} B^2$; $F = q^2 A^2 + 4k_{AB}^2 S v_{ин}$.

При этом для конкретных примеров, о которых говорится в данной работе, под мономером А будем понимать элементоорганические мономеры, и в частности ВТЭОС, а под В — этилен.

В первую очередь обращает на себя внимание то, что в рассматриваемом случае скорость сополимеризации $v_{\text{соп}}$ резко падает в области очень малых концентраций мономера А в исходной смеси (менее 1 мол. %). В прежних случаях такое резкое уменьшение скорости объясняли обычно большой величиной ϕ — константы перекрестного обрыва, либо свойствами мономера А как активного ингибитора процесса [1, 4]. В рассматриваемом случае, где вслед за минимумом скорость резко растет и потом снова падает, ограничиться этими объяснениями, очевидно, нельзя. Вряд ли можно допустить соответствующее изменение константы ϕ или механизма действия мономера как ингибитора в узком диапазоне его концентраций.

Более вероятным представляется следующее объяснение этого явления. Рассматриваемые пары мономеров отличаются следующими характерными особенностями. Скорость гомополимеризации мономера А значительно меньше, чем мономера В ($k_{\text{AA}} \ll k_{\text{ВВ}}$, табл. 1). В частности, при гомополимеризации с ди-трет. бутилперекисью в расчете на 10^{-3} мол. % инициатора в исходной смеси при $155-160^\circ$ за 30 мин. превращение в полимер составляет для ВТЭОС 0,57% [5], а для этилена — больше 30% (рис. 1). При этом низкая активность ВТЭОС и других рассматриваемых элементоорганических мономеров в реакции гомополимеризации, вероятно, имеет место и в условиях высокого давления, о чем можно судить по аналогии, например, с винилсиланами [6, 7]. Значительно более низкая активность в реакции гомополимеризации мономера А по сравнению с В обуславливает общее понижение $v_{\text{соп}}$ с ростом концентрации А [3, 8]. Однако при этом в области малых концентраций А имеет место вариант слабого ингибирования цепных реакций [9].

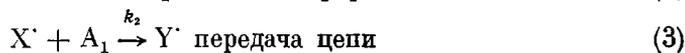
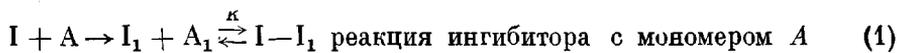
В реакционной смеси присутствует в незначительной концентрации соединение (ингибитор), способное активно реагировать (присоединяться) с элементоорганическим мономером. При этом вследствие реакции ингибитора со звеньями А, находящимися на конце макромолекул, там образуются новые радикалы, не активные непосредственно к продолжению цепи, а также к обрыву с радикалами А \cdot и В \cdot . В результате $v_{\text{соп}}$ дополнительно понижается. Но эти неактивные радикалы могут реагировать с мономером А с регенерацией свободных активных радикалов (передача цепи через мономер [1]). Кроме того, происходит обрыв (линейный [9]) неактивных радикалов.

Таким образом, по мере увеличения концентрации мономера А понижается концентрация ингибитора в реакционном объеме за счет реакции ингибитора главным образом с мономером А и частично со звеньями А в полимере*. Кроме того происходит «регенерация» части цепей вследствие взаимодействия мономера А с неактивными радикалами. Все это приводит к понижению эффекта ингибирования и соответственно к увеличению $v_{\text{соп}}$ до значений того порядка, которые $v_{\text{соп}}$ должна иметь при данной концентрации А, но в отсутствие ингибитора.

Соображения о конкретной природе ингибитора изложены ниже. Во всяком случае очевидно, что согласно предлагаемому механизму ингибитор представляет собой микропримесь к мономеру В, так как исходная концентрация ингибитора не должна увеличиваться с ростом концентрации А. Кроме того, ингибитор не реагирует с макрорадикалами, оканчивающимися звеном В, так как он не тормозит гомополимеризацию мономера В. Таким образом, для сополимеризации ВТЭОС с этиленом ингибитор представляет собой микропримесь к этилену.

Для того чтобы предложенный механизм описать математически и вывести для такого случая зависимость $v_{\text{соп}}$ от концентрации мономеров, дополним общепринятую схему следующими реакциями:

* Исходная концентрация ингибитора понижается также вместе с понижением концентрации В, что особенно сказывается при больших концентрациях А (табл. 2).



где I и A — концентрации ингибитора и мономера, соответствующие составу исходной реакционной смеси, I_1 и A_1 — концентрации тех же веществ в процессе реакции, X^* — концентрация ингибированных макро-радикалов, Y^* — концентрация продуктов реакции передачи цепи, Z — концентрация продуктов обрыва цепи. В отличие от I и A все остальные концентрации соответствуют стационарному состоянию.

Сделаем допущение, что реакция с ингибитором практически не меняет концентрацию мономера A , т. е. что $A_1 \simeq A$. Это условие удовлетворяется при

$$K = \frac{I_1 A_1}{I - I_1} = \frac{I_1 [A - (I - I_1)]}{I - I_1} \gg 1,$$

так как тогда $K \gg I_1$ и

$$K + I_1 = \frac{I_1 A}{I - I_1} \simeq K = \frac{I_1 A_1}{I - I_1} \quad (5)$$

(аналогично при $A \ll K$ имеет место $I_1 \simeq I$).

Остальные допущения — те же, что и при общепринятом выводе выражения для $v_{\text{соп}}$ [1]. В частности, сохраняются допущения о стационарности развития цепей $k_{AB}A^*B = k_{BA}B^*A$ и что образование сополимера происходит только за счет реакций продолжения цепей. Эти два последних допущения, очевидно, соответствуют случаю сополимеризации с образованием, несмотря на ингибирование и передачу цепи, достаточно длинных макромолекул и небольшой скорости передачи цепей (по реакции (3)) по сравнению со скоростью их роста. Такой случай как раз имеет место для рассматриваемой реакции этилена с ВТЭОС. Действительно, данные по вязкости растворов и механическим свойствам этих сополимеров показывают, что при концентрации ВТЭОС в смеси мономеров вплоть до 15 мол. % сополимеры имели средний молекулярный вес не менее 7000, а при концентрации ВТЭОС до 5 мол. %, вероятно, не менее 10 000 (рис. 2). Поскольку интересующая нас необычная зависимость $v_{\text{соп}}$ наблюдается в области еще меньших значений концентрации ВТЭОС, указанные выше условия вполне допустимы. При больших концентрациях ВТЭОС сополимеры данной серии представляли собой олигомеры с молекулярным весом несколько тысяч, и вышеуказанные условия были неприменимы.

Попутно отметим, что, хотя понижение молекулярного веса сополимеров при больших концентрациях ВТЭОС свидетельствует о повышении роли передачи цепи, здесь имеет место в основном передача цепи

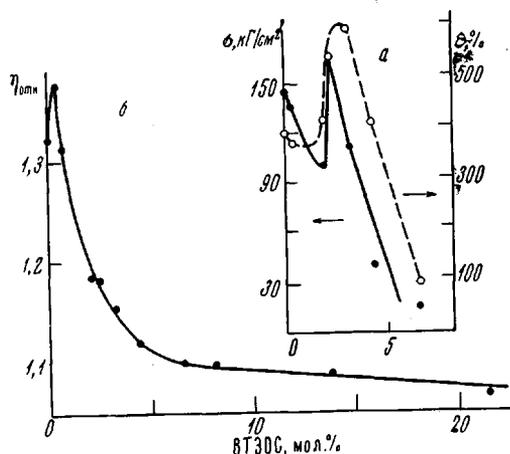


Рис. 2. Зависимость сопротивления разрыву σ , относительного удлинения ϵ (а) и относительной вязкости $\eta_{\text{сп}}/c$ (б) сополимеров ВТЭОС с этиленом от содержания ВТЭОС в исходной смеси

непосредственно на мономер — ВТЭОС [5], а не реакция по уравнению (3), и в таком процессе, по-видимому, участвуют уже оба концевых радикала — A^{\cdot} и B^{\cdot} . Передача цепи непосредственно через ВТЭОС существенно усложняет всю картину сополимеризации и, вероятно, приводит к новому дополнительному понижению $v_{\text{соп}}$. Однако в настоящей работе эти дополнительные процессы передачи цепи, которые происходят при больших концентрациях ВТЭОС, не рассматриваются.

Таким образом, согласно изложенному выше механизму и используя общепринятые обозначения, можно записать

$$v_{\text{соп}} = - \frac{d(A+B)}{dt} = k_{AA}A^{\cdot}A + k_{AB}A^{\cdot}B + k_{BA}B^{\cdot}A + k_{BB}B^{\cdot}B$$

Подставляя $B^{\cdot} = \frac{k_{AB}B}{k_{BA}A}A^{\cdot}$, получим

$$v_{\text{соп}} = \frac{k_{AB}}{A}(r_A A^2 + 2AB + r_B B^2)A^{\cdot} \quad (6)$$

Условие стационарности радикалов следует записать с учетом дополнительного их обрыва, происходящего со скоростью k_3X^{\cdot}

$$v_{\text{ин}} = k_{oA}(A^{\cdot})^2 + 2k_{oAB}A^{\cdot}B^{\cdot} + k_{oB}(B^{\cdot})^2 + k_3X^{\cdot} \quad (7)$$

Величину k_3X^{\cdot} найдем из условия стационарности неактивного радикала X^{\cdot}

$$k_1I_1A^{\cdot} = k_2X^{\cdot}A_1 + k_3X^{\cdot}$$

Заменяя $A_1 \simeq A$ и используя уравнение (5), согласно которому

$$I_1 = \frac{KI}{A+K}, \quad (8)$$

получим

$$X^{\cdot} = \frac{k_1I_1}{k_2A + k_3}A^{\cdot} = \frac{Kk_1I}{(k_2A + k_3)(A+K)}A^{\cdot}$$

Обозначая

$$\frac{Kk_1k_3I}{(k_2A + k_3)(A+K)} = q \quad (9)$$

и выразив B^{\cdot} через A^{\cdot} , запишем уравнение (7) в следующем виде:

$$\frac{k_{AB}^2}{A^2} \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right) (A^{\cdot})^2 +$$

$$+ qA^{\cdot} - v_{\text{ин}} = 0,$$

откуда

$$A^{\cdot} = \frac{\pm A \sqrt{q^2 A^2 + 4k_{AB}^2 \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right) v_{\text{ин}} - qA^2}}{2k_{AB}^2 \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right)}$$

Здесь корень должен иметь только одно положительное значение, так как величина qA^2 и знаменатель положительны и A^{\cdot} не может иметь отрицательного значения. Подставляя выражение для A^{\cdot} в (6), получим окончательно зависимость $v_{\text{соп}}$ от состава реакционной смеси

$$v_{\text{соп}} = \frac{(r_A A^2 + 2AB + r_B B^2) \times \left[\sqrt{q^2 A^2 + 4k_{AB}^2 \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right) v_{\text{ин}} - qA^2} \right]}{2k_{AB} \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right)} \quad (10)$$

Сравним полученное уравнение (10) с обычно используемым выражением для скорости сополимеризации ($v_{\text{соп}}$), которое с этой целью запишем в следующем виде:

$$v_{\text{соп}}' = \frac{(r_A A^2 + 2AB + r_B B^2) \times \sqrt{4k_{AB}^2 \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right) v_{\text{ин}}}}{2k_{AB} \left(\frac{k_{oA}}{k_{AB}^2} A^2 + 2 \frac{k_{oAB}}{k_{AB}k_{BA}} AB + \frac{k_{oB}}{k_{BA}^2} B^2 \right)} \quad (11)$$

Сопоставление уравнений (10) и (11) показывает, что рассматриваемая в данной работе усложненная схема сополимеризации приводит к выражению, которое имеет в целом ту же форму, что и для простого механизма. Вместе с тем, в числителе уравнения (10) появляются (в качестве слагаемых) два дополнительных, по сравнению с уравнением (11), члена: $q^2 A^2$ и qA . Отметим также, что оба эти члена имеют одинаковую с соответствующими слагаемыми размерность. В уравнении (10) так же, как и в уравнении (11), величины A и B (и соответственно I) могут иметь размерность как моль/моль, так и моль/л, и если все коэффициенты (кроме r) выражены в моль/моль·сек или л/моль·сек ($k_3, \text{сек}^{-1}, K, \text{моль/моль}$ или моль/л), то значения $v_{\text{соп}}$ и $v_{\text{ин}}$ имеют соответственно размерность моль/моль·сек или моль/л·сек.

Попробуем рассчитать по формуле (10) $v_{\text{соп}}$ для пары ВТЭОС — этилен. В связи с ограниченностью литературных данных естественно, что выбор коэффициентов в некоторой степени будет условным. Важно только, чтобы их значения находились в правильном соотношении.

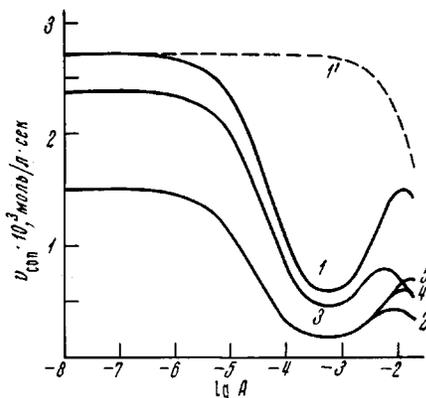


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации, рассчитанная по формулам (10) (1—5) и (11) (1') с различными вариантами наборов констант, от концентрации мономера A (моль/моль). Номера кривых — номера наборов вариантов констант в табл. 1

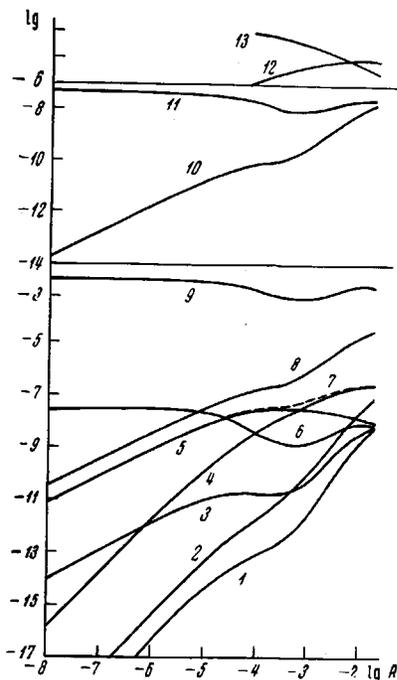


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости скоростей элементарных реакций $k_{oA}(A^*)^2$ (1), $k_{AA}A^*A$ (2), $2k_{oAB}A^*B^*$ (3), k_2X^*A (4), k_3X^* (5), $k_{oB}(B^*)^2$ (6), $k_1A^*I_1$ (7), $k_{BA}B^*A$ (8), $k_{BB}B^*B$ (9) и концентраций промежуточных продуктов A^* (10), B^* (11), $(I-I_1)$ (12), I_1 (13) от концентрации мономера A (моль/моль), соответствующие расчету $v_{\text{соп}}$ по формуле (10), вариант наборов констант 1. На оси ординат отложены логарифмы величин, соответствующих кривым 1—13.

Ранее [3] было найдено, что константы сополимеризации этих мономеров составляют: $r_A = 0,10$, $r_B = 0,75$. Примем $k_{BB} = 3000$ л/моль·сек. Это значение близко к значениям констант скорости роста цепи для этилена при 60—130° (1600—4600 л/моль·сек), которые были получены, исходя из данных по его гомо- и сополимеризации [1, 10, 11]. Значение $k_{AA} = 10$ л/моль·сек примем близким к значению константы скорости роста цепи наименее активных в этом процессе мономеров (например, для *n*-винилбутилового эфира $k_p = 18$ л/моль·сек [10]). Такой выбор k_{AA} соответствует очень малой скорости гомополимеризации ВТЭОС по сравнению с этиленом. Тогда из констант сополимеризации определяются значения $k_{BA} = 4000$ и $k_{AB} = 100$ л/моль·сек.

Далее известно, что для этилена величина $k_p/k_0^{1/2}$ изменяется следующим образом в диапазоне температур 60—200° и давлений 750—2500 атм: с ростом температуры (при 2500 атм) увеличивается от 0,12 (60°) до 0,73 (130°) и 2,7 (200°); с ростом давления (при 130°) увеличивается от 0,22 до 0,73 [11]. Интерполяцией находим для наших условий (1400 атм, 160°) величину $k_p/k_0^{1/2} = 0,8$ и $k_{ов} = \left(\frac{k_{BB}}{0,8}\right)^2 = 1,4 \cdot 10^7$. Примем, округляя, $k_{ов} = 10^7$ л/моль·сек и отметим, что порядок этой величины типичен для константы скорости обрыва винильных мономеров [1]. Такого же порядка примем и значения $k_{оА} = 10^7$ и $k_{оАВ} = 5 \cdot 10^6$ л/моль·сек.

Значения констант, дополнительных к общепринятым, выберем следующим образом: $I = 10^{-4}$ моль/л*, чтобы подчеркнуть очень малую величину концентрации ингибитора; $K = 10^{-2}$ моль/л и $k_1 = 4 \cdot 10^6$ л/моль·сек, чтобы подчеркнуть большое «сродство» ингибитора к веществу А (условие $K \gg I$ удовлетворяется); величины $k_2 = k_3 \cdot 10^2$ выберем в соотношении, соответствующем более значительной скорости передачи цепи по реакции (3) по сравнению с обрывом цепи по реакции (4). Для этих величин существенно их соотношение (см. уравнение (9)); их абсолютные значения могут быть любыми, и примем их, например, $k_2 = 10^4$ л/моль·сек, $k_3 = 10^2$ сек⁻¹.

Наконец, величину $v_{ин}$ можно определить по средней скорости распада ди-трет.бутилперекиси под давлением в растворе в *n*-гептане, т. е. в среде, близкой по своим свойствам к сжатому этилену. При 155° и 1400 атм константа скорости распада ди-трет.бутилперекиси равна $2,52 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ (для формулы мономолекулярного распада — $dc/dt = kc$ см. рис. 5 в работе [12]). Это соответствует распаду 36,5% исходного количества перекиси в течение первых 30 мин. Поэтому в опытах с ВТЭОС средняя скорость распада ди-трет.бутилперекиси за 30 мин. реакции была $2,65 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек (исходная концентрация $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Учитывая, что количество образующихся радикалов в 2 раза больше, и принимая, что только половина из них окажутся эффективными инициаторами, получаем $v_{ин} = 2,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек.

Все коэффициенты сведены в табл. 1, а результаты расчета (по формуле (10)) представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 3. Видно, что вычисленная кривая $v_{соп}$ аналогична экспериментальной кривой и, в частности, имеет точно такую же форму с минимумом и максимумом. Рассчитанные значения $v_{соп}$ близки к экспериментальным. Кроме того, существенно, что минимум и максимум на теоретической кривой, так же как и на экспериментальной, лежат в области малых концентраций второго мономера. Тем самым предложенный выше механизм сополимеризации этилена с ВТЭОС и некоторыми другими элементоорганическими мономерами получает серьезное обоснование. Для лучшего совпадения при расчете теоретической кривой следует, вероятно, подобрать более точные коэффициенты, а экспериментальную — строить по данным мгновенной, а не средней $v_{соп}$.

* Для интересующего нас состава реакционной смеси концентрация В, а следовательно, и I практически постоянна (табл. 2).

Для сделанного расчета выполняются допущения, принятые при выводе уравнения (10), что согласуется с заключением, сделанным выше, исходя из свойств сополимеров. Действительно, соотношение между конкретными значениями скоростей отдельных элементарных реакций, которые показаны на рис. 4, вполне соответствует образованию больших молекул сополимеров и расходу мономеров практически только в реакциях роста цепей (размерность показанных на рис. 4 величин $k_{од}(A^{\cdot})^2$, $k_{AA}A^{\cdot}A$, $2k_{оАВ}A^{\cdot}B^{\cdot}$, $k_2X^{\cdot}A$, $k_{ов}(B^{\cdot})^2$, $k_1A^{\cdot}I_1$, $k_{ВА}B^{\cdot}A$, $k_{ВВ}B^{\cdot}B$ — моль/л·сек, A^{\cdot} , B^{\cdot} , $(I - I_1)$, I_1 — моль/л).

Это следует из того, что в интересующем нас диапазоне концентраций A (рис. 4) скорость роста цепей значительно больше скоростей их иницирования и обрыва, т. е. что $k_{АВ}A^{\cdot}B \gg v_{ин}$ и $k_{ов}(B^{\cdot})^2$ (при $A > 10^{-5}$ моль/моль *), $2k_{оАВ}A^{\cdot}B^{\cdot}$ и $k_{од}(A^{\cdot})^2$. В свою очередь это означает, что имеет место многократность превращений $A^{\cdot} \rightarrow B^{\cdot}$ и $B^{\cdot} \rightarrow A^{\cdot}$, скорость которых подчиняется равенству $k_{АВ}A^{\cdot}B = k_{ВА}B^{\cdot}A$, и что расходом мономеров в реакциях иницирования, обрыва и передачи цепи можно пренебречь [1, 2]. То, что в выводе уравнения (10) фигурирует дополнительная реакция мономера A (передача цепи (3)), не противоречит этому заключению, так как $k_2X^{\cdot}A \ll k_{ВА}B^{\cdot}A$, т. е. для расхода мономера A реакция (3) незначительна. Из рис. 4 видно также, что в области необычной $v_{соп}$ нарушается закономерное изменение скорости отдельных процессов и концентрации радикалов. В частности, несколько понижается концентрация радикалов A^{\cdot} и B^{\cdot} , что приводит к замедлению их обрыва.

В качестве конкретного примера такого механизма ингибирования при сополимеризации рассмотрим случай, когда в этилене присутствуют следы воды, как это имело место для опытов, показанных на рис. 1. Известно, что вода активно реагирует с алкоксисилильными группами, приводя в зависимости от глубины реакции к образованию силанолов и силоксанов [13, 14]. Константа равновесия для всей совокупности реакций с участием воды имеет сложный вид, так как помимо этого ВТЭОС содержит три алкоксильных группы, и эти группы входят в состав как мономера, так и полимера. Однако для рассматриваемого механизма существенно, что все процессы приводят к понижению концентрации воды с ростом концентрации ВТЭОС, т. е. зависимость $[H_2O] = f[ВТЭОС]$ имеет тот же характер, что и по уравнению (8) **.

В результате взаимодействия воды с макрорадикалами, оканчивающимися звеном $C^{\cdot}HSi(OC_2H_5)_3$, образуются новые радикалы, для которых возможны реакции, приводящие в свою очередь к радикалам с пониженной способностью к продолжению цепи; такими радикалами, например, могут быть промежуточные соединения, построенные по типу, изображенному на схеме I.

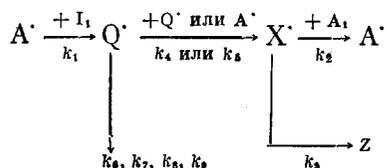
Естественно предположить, что комплексы, показанные на схеме I, представляют промежуточный этап при образовании силоксановой связи между макрорадикалами, а также, что оба радикала в комплексе, и тем более связанные силоксановой связью, не могут из-за стерических затруднений участвовать в продолжении цепи. Поэтому происходит рекомбинация радикалов, связанных силоксановой связью, причем скорость такого обрыва, очевидно, пропорциональна первой степени их концентрации (линейный обрыв).

Вместе с тем на различных этапах такой рекомбинации соответствующие макрорадикалы реагируют с мономером ВТЭОС, в результате чего восстанавливается возможность продолжения цепи, например, вследствие передачи цепи на мономер или разрушения комплексов (схема I). Общая

* При $A \rightarrow 0$ это неравенство, очевидно, теряет смысл.

** Уравнение (8) реализуется только при образовании комплекса ВТЭОС·Н₂О, построенного по типу, указанному в работах [14, 15].

схема II этих реакций имеет вид



$$k_1 A \cdot I_1 = [k_4 (Q \cdot)^2 + k_5 Q \cdot A \cdot] + [k_6 Q \cdot A \cdot + k_7 Q \cdot V \cdot + k_8 Q \cdot V \cdot + k_9 Q \cdot A \cdot],$$

образование радикала Q \cdot образование бирадикала другие реакции радикала Q \cdot

где Q \cdot — продукты взаимодействия воды с макрорадикалами $\sim C^*HSi(OC_2H_5)_3$, а X \cdot — ингибированные макрорадикалы, в данном случае бирадикалы с силоксановой связью (промежуточные комплексы для простоты не обозначены).

Таким образом, в общих чертах этот пример согласуется с рассмотренным выше механизмом. Однако математическое описание здесь сложнее (больше промежуточных продуктов), и для применения уравнения (10) нужны дополнительные допущения: 1) $A_1 \approx A$, 2) зависимость $I_1 = f(A)$ аналогична уравнению (8), 3) скорость образования бирадикальных промежуточных продуктов описывается выражением типа $k_1 A \cdot I_1$. Хотя в подтверждение этих допущений можно привести только некоторые соображения*, но при этом в первом полуколичественном приближении расчет $v_{\text{соп}}$ оказывается достаточно доступным; более точные расчеты требуют, по-видимому, использования счетно-решающих устройств.

Так, известно, что при избытке воды гидролиз ВТЭОС неполный, и что одна молекула ВТЭОС может реагировать с молекулами воды [13], т. е. понижение концентрации ВТЭОС за счет гидролиза должно быть незначительно при $A < I$ и тем более при $A > I$. Существенно здесь также, что гидролиз не препятствует реакциям ВТЭОС по двойной связи. Допущение 3) реализуется, например, в том случае, когда можно пренебречь слагаемыми $k_4 (Q \cdot)^2$ по сравнению с $k_5 Q \cdot A \cdot$, а также $k_7 Q \cdot V \cdot$ и $k_8 Q \cdot V \cdot$ по сравнению с $k_6 Q \cdot A \cdot$ и $k_9 Q \cdot A \cdot$ (реакция мономера A с алкоксисилильной группой радикала Q \cdot). Это возможно, так как, вероятно, $Q \cdot \ll A \cdot$, и реакция Q \cdot с малой по величине молекулой этилена не мешает образованию комплекса. Тогда с учетом уравнения (6) получаем

$$k_5 Q \cdot A \cdot = \frac{k_1 A \cdot I_1}{1 + \frac{(k_6 + k_8) A}{k_5 A \cdot}} = \frac{k_1 A \cdot I_1}{1 + \frac{(k_6 + k_8) k_{AB} (r_A A^2 + 2AB + r_B V^2)}{k_5 v_{\text{соп}}}}$$

Как видно из табл. 1, при незначительных концентрациях A отношение $(r_A A^2 + 2AB + r_B V^2) / v_{\text{соп}}$ меняется мало, и поэтому скорость образования бирадикальных комплексов в первом приближении можно выразить в виде $\alpha k_1 A \cdot I_1$, где $\alpha < 1$ и близка к постоянной величине. Таким образом, $\alpha k_1 A \cdot I_1 = k_2 A X \cdot + k_3 X \cdot$, что позволяет использовать уравнение (10).

В заключение подробнее рассмотрим уравнение (10). Отметим, что $v_{\text{соп}} = 0$ при $v_{\text{ин}} = 0$ во всем диапазоне концентраций A, т. е. так же, как по уравнению (11). Далее оба уравнения дают одинаковые значения скорости гомополимеризации мономеров: для B выражения совпадают, для A значения очень близки, так как в области больших значений A с ростом A величина qA убывает, и значения $q^2 A^2$ и qA становятся (табл. 2) значительно меньше соответствующих слагаемых (вода не ингибирует гомополимеризацию этилена и не влияет на сополимеризацию при больших концентрациях ВТЭОС). Из рис. 3 и 4 можно видеть, что при $A >$

* Относительно зависимости $I_1 = f(A)$ сказано выше.

~ 1 мол. % (для выбранных коэффициентов) практически ингибитора в реакционном объеме нет, и значения $v_{\text{соп}}$, рассчитанные по уравнениям (10) и (11), совпадают. Следовательно, здесь реализуется обычный механизм сополимеризации, и константы сополимеризации можно рассчитывать общепринятыми методами, как это сделано для этилена и ВТЭОС.

Отметим также, что по уравнению (10) минимум и максимум на кривой $v_{\text{соп}}$ наблюдаются при различных значениях коэффициентов (табл. 1, рис. 3), в частности для значений $\varphi = k_{\text{оав}} / (k_{\text{оа}}k_{\text{ов}})^{1/2}$ как больших, так и меньших единицы. В примере, для которого был сделан расчет, суммарная молярная концентрация $A + B$ не была постоянной*, хотя в интересующем нас диапазоне A она менялась незначительно (табл. 2). В тех случаях, когда $A + B = \text{const}$, легко выразить $v_{\text{соп}} = f(A)$, что облегчает анализ уравнения (10) и расчеты.

Выводы

1. Необычная зависимость скорости блочной радикальной сополимеризации ($v_{\text{соп}}$) от состава смеси двух мономеров (резкий минимум и потом максимум $v_{\text{соп}}$ в области малых концентраций мономера A), наблюдавшаяся для винилтриэтоксисилана (ВТЭОС) (A) и этилена (B), объяснена присутствием в смеси мономеров, для которых $k_{\text{аа}} \ll k_{\text{вв}}$, специфического ингибитора, который реагирует только с A и радикалами $A\cdot$, причем активность части ингибированных радикалов регенерируется при их реакции с мономером A .

2. Выведено и рассмотрено выражение для зависимости $v_{\text{соп}}$ от состава смеси двух мономеров, учитывающее действие ингибитора такого типа.

3. По выведенному выражению рассчитана для ВТЭОС и этилена теоретическая зависимость $v_{\text{соп}}$ от состава смеси мономеров и показано, что она имеет такой же вид, как и экспериментальная зависимость для этих мономеров.

4. Показано, что для ВТЭОС и этилена указанный выше процесс ингибирования может вызывать микропримесь воды к этилену; рассмотрен конкретный механизм этого процесса и условия, при которых для расчета $v_{\text{соп}}$ можно использовать выведенное уравнение.

Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
18 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
2. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Опльон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. С. М. Самойлов, М. А. Кадина, В. Н. Монастырский, 4-я конференция по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, 1968, стр. 127.
4. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
5. R. Y. Mixer, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
6. В. В. Коршак, А. Д. Петров, Н. Г. Матвеева, В. Ф. Миронов, Г. И. Никитин, С. И. Садых-заде, Ж. общ. химии, 26, 1209, 1956.
7. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
8. С. М. Самойлов, Р. А. Тертерян, А. П. Голосов, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Симпозиум по синтезу, модификации и переработке полиолефинов, Баку, 1967, стр. 9.
9. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962.
10. Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., А10, 1699, 1968.

* В опытах поддерживали постоянным давление.

11. Кристаллические полиолефины, т. 1, под ред. Р. А. Раффа, К. В. Дака, изд-во «Химия», 1970.
12. А. С. Окуневич, С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Ж. физ. химии, 43, 2265, 1969.
13. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
14. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхема, изд-во «Мир», 1965.
15. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, изд-во «Мир», 1966.

ON THE UNUSUAL NATURE OF THE DEPENDENCE
OF THE COPOLYMERIZATION RATE
ON THE MONOMERS RATIO

S. M. Samoilov, V. N. Monastyrskii

Summary

An expression has been deduced and considered for the dependence of the radical bulk copolymerization rate v_{cop} on the composition of a two monomers mixture in the case when one of the monomers (B) contains inhibitor which reacts only with monomer A and radicals A \cdot . Part of inhibited radicals regenerate their activity through reaction with monomer A, the rest disappear. For vinyltriethoxysilane (VTEOS) — monomer A — and ethylene (E) the theoretical dependence of v_{cop} calculated by means of the expression deduced is of the same unusual form as the experimental one: with increasing concentration of A, in the region of small concentrations of A, v_{cop} shows a sharp minimum followed by a maximum. This peculiarity of v_{cop} of E + VTEOS is attributed to the presence in E of inhibitor of the type indicated. As an example a particular case is considered of the mechanism of reactions in which water is inhibitor.
