Том (А) XIX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 4
1977

УДК 541.64:517

СПЕЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Б. А. Зайцев, А. А. Даринский

Рассмотрены особенности радикальной сополимеризации ацетиленовых (X) и винильных (M) мономеров. Получено и исследовано специальное уравнение сополимеризации для таких бинарных систем. Предложены методы определения констант относительной активности (r_x') на основе специального уравнения состава сополимера из опытов со значительными степенями превращения. Предложено соотношение для экспериментальной проверки применимости специального уравнения сополимеризации к данной бинарной системе: $1/r_x=1/r_x'+1/F$, где r_x – константа сополимеризации, определяемая из обычного уравнения состава сополимера, $F=(M)/(X)$ – мольное соотношение мономеров в исходной смеси.

Ранее показано [1], что применение обычного уравнения состава сополимера [2]

$$\frac{(m)}{(x)} \approx \frac{d(M)}{d(X)} = \frac{M}{X} \cdot \frac{r_m(M)+(X)}{r_x(X)+(M)} \qquad (1)$$

где r_m, r_x — константы сополимеризации, (M), (X) — мольные концентрации сомономеров в исходной смеси, (m), (x) — мольные концентрации мономерных звеньев в сополимере, для расчета констант относительной активности при радикальной сополимеризации винильных (M) и ацетиленовых (X) мономеров приводит к значительным ошибкам. Уравнение (1) основано на четырех элементарных реакциях роста цепи и не учитывает влияние предпоследних звеньев в растущей цепи на ее активность.

Известны специальные уравнения сополимеризации [3] для систем, в которых влияние предпоследнего звена связано с высокой полярностью мономеров (например, фумаронитрила) или пространственными затруднениями, возникающими в растущей цепи.

Как было показано ранее [1], при сополимеризации винильных и ацетиленовых мономеров возникает еще один случай влияния предпоследнего члена, связанного с сопряжением звеньев. Ацетиленовый мономер, присоединяясь к растущей цепи, превращается в довольно стабильный радикал $-CH=C^{\cdot}(-x^{\cdot})$, который еще более стабилизируется при присоединении второго ацетиленового мономера $CH=C-CH=C^{\cdot}$ $(-xx^{\cdot})$.

Можно полагать, что при умеренных температурах (ниже 100—120°) радикал $-xxx^{\cdot}$ практически не регенерирует цепь. Уравнение сополимеризации для этого случая, выведенное, исходя из следующих пяти элементарных реакций роста цепи

$$-m^{\cdot}+M \xrightarrow{k_{mm}} -m^{\cdot} \qquad (I)$$

$$-\mathrm{m}^{\cdot}+\mathrm{X}\xrightarrow{k_{\mathrm{mx}}}-\mathrm{x}^{\cdot} \qquad \text{(II)}$$

$$-\mathrm{x}^{\cdot}+\mathrm{M}\xrightarrow{k_{\mathrm{xm}}}\mathrm{m}^{\cdot} \qquad \text{(III)}$$

$$-\mathrm{x}^{\cdot}+\mathrm{X}\xrightarrow{k_{\mathrm{xx}}}\mathrm{xx}^{\cdot} \qquad \text{(IV)}$$

$$-\mathrm{xx}^{\cdot}+\mathrm{M}\xrightarrow{k_{\mathrm{xxm}}}-\mathrm{m}^{\cdot} \qquad \text{(V)}$$

(k — константы скорости соответствующих реакций роста цепи), имеет вид

$$\frac{(\mathrm{m})}{(\mathrm{x})}\approx\frac{d(\mathrm{M})}{d(\mathrm{X})}=\frac{r_{\mathrm{x}}'\dfrac{(\mathrm{X})}{(\mathrm{M})}+r_{\mathrm{x}}'r_{\mathrm{m}}'+r_{\mathrm{m}}'\dfrac{(\mathrm{M})}{(\mathrm{X})}+1}{2r_{\mathrm{x}}'\dfrac{(\mathrm{X})}{(\mathrm{M})}+1}, \qquad (2)$$

где $r_{\mathrm{m}}'=k_{\mathrm{mm}}/k_{\mathrm{mx}}$; $r_{\mathrm{x}}'=k_{\mathrm{xx}}/k_{\mathrm{xm}}$.

Если $\dfrac{(\mathrm{M})}{(\mathrm{X})}=F$ и $\dfrac{(\mathrm{m})}{(\mathrm{x})}=f$, то

$$f=\frac{(r_{\mathrm{x}}'+F)(r_{\mathrm{m}}'F+1)}{2r_{\mathrm{x}}'+F} \qquad (3)$$

Таким образом для учета различия между активностями $-\mathrm{x}^{\cdot}$ и $-\mathrm{xx}^{\cdot}$ в рассмотрение вводится реакция (V).

Характерно, что, если, например, M→0 (F→0) и $r_{\mathrm{x}}'>0$, то, согласно уравнению (3), соотношение мономерных звеньев в сополимере $f\to{}^{1}/_{2}$, а не к нулю, как в случае систем, описываемых уравнением (1). Этот факт имеет простое объяснение. Согласно схемам реакций роста цепи (I)—(V) при малой концентрации винильного мономера и избытке ацетиленового мономера, образующийся на стадии инициирования радикал $-\mathrm{x}^{\cdot}$ реагирует практически только с X, давая $-\mathrm{xx}^{\cdot}$. Далее для продолжения цепи необходимо протекание реакции (V), которая ведет к последовательности $-\mathrm{xxm}^{\cdot}$, $-\mathrm{xxmxx}^{\cdot}$ и т. д., так как реакция $-\mathrm{xx}^{\cdot}+\mathrm{x}\to-\mathrm{xxx}^{\cdot}$ ведет к обрыву цепи. Поэтому в предельном случае, когда M→0, возможны только последовательности $-(\mathrm{xxm})_{\overline{n}}$, т. е. $f\approx1/2$.

Уравнение (2) является частным случаем обобщенного уравнения сополимеризации (4) [3], основанного на восьми элементарных реакциях роста цепи и учитывающего, следовательно, влияние предпоследних звеньев на активность всех радикалов растущей цепи.

$$f=\frac{1+\dfrac{r_1'F(r_1F+1)}{r_1F+1}}{1+\dfrac{r_2'}{F}\left(\dfrac{r_2+F}{r_2'+F}\right)} \qquad (4)$$

где

$$r=\frac{k_{\mathrm{mmm}}}{k_{\mathrm{mmx}}}\cdot \qquad r'=\frac{k_{\mathrm{xmm}}}{k_{\mathrm{xmx}}}\cdot$$

$$r=\frac{k_{\mathrm{xxx}}}{k_{\mathrm{xxm}}}\cdot \qquad r'=\frac{k_{\mathrm{mxx}}}{k_{\mathrm{mxm}}}$$

Это громоздкое уравнение переходит в уравнение (2) при

$$r_1=r_1'=r_{\mathrm{m}}'; \qquad r_2'=r_{\mathrm{x}}'; \qquad r_2=0.$$

Дифференциальное уравнение состава сополимера (2) учитывает специфику сополимеризации винильных и ацетиленовых мономеров и тем не

менее остается почти столь же простым, как и обычное уравнение (1). При расчете r_m' и r_x' по новому уравнению (2) методом «пересекающихся линий» в координатах r_m'—r_x' [1] отдельным опытам отвечают не прямые линии *, а параболические кривые. Их кривизна, почти не заметная для опытов с небольшим содержанием ацетиленового компонента в сополимере (5—10 мол.%), возрастает по мере его увеличения. Очевидно, что это отклонение от линейности связано с увеличением вклада реакции (V). При больших F ** уравнение (3), как и уравнение (1) приводится к виду

$$f=r_m''F, \tag{5}$$

где $r_m''=r_m'=r_m$.

Соотношение (5) показывает, что в этом случае вклад реакций (IV)—(V) несуществен.

Легко показать, что реакции сополимеризации (I)—(V) описываются также уравнением (1) при условии, однако, что константа r_x не постоянна, а зависит от F. Действительно, уравнения (1) и (3) могут быть представлены в виде

$$r_m=\frac{f(r_x+F)-F}{F^2}, \tag{6}$$

$$r_m'=\frac{r_x'(2f-1)+F(f-1)}{F(F+r_x')} \tag{7}$$

Теоретическое рассмотрение и экспериментальное определение r_m и r_m' показывает, что они близки по величине, т. е.

$$r_m\approx r_m' \tag{8}$$

Тогда из соотношений (6) и (7) получаем

$$r_x\approx\frac{r_x'F}{F+r_x'} \tag{9}$$

Таким образом, для определения констант сополимеризации, не зависящих от F, можно использовать либо уравнение (2), либо совместно уравнения (1) и (9).

Исходя из вышеизложенного, можно предложить два способа определения констант r_x' и r_m' из экспериментальных данных. Первый из них заключается в непосредственном применении уравнения (3) для опытов, в которых конверсия не превышает 10%. Для опытов с бо́льшими степенями превращения уравнение (2) может быть представлено в следующей форме, удобной для интегрирования:

$$\int_{X_1}^{X_0}\frac{d(X)}{(X)}=\int_{Z_1}^{Z_0}\frac{(2A+Z)dZ}{A+2BZ+CZ^2}, \tag{10}$$

где $A=r_x'$; $2B=r_m'r_x'-2r_x'+1$; $C=r_m'-1$; $Z=(M)/(X)$; $Z_0=(M_0)/(X_0)$; $Z_1=(M_1)/(X_1)$; M_0, X_0 и M_1, X_1 — мольные концентрации мономеров в исходной и реакционной смеси на данной глубине превращения.

После интегрирования получаем

$$\ln\frac{X_0}{X_1}=\frac{1}{2C}\ln\frac{A+2BZ_0+C(Z_0)^2}{A+2BZ_1+C(Z_1)^2}+\frac{2AC-B}{C\sqrt{AC-B^2}}\times$$
$$\times\left[\operatorname{arctg}\frac{CZ_0+B}{\sqrt{AC-B^2}}-\operatorname{arctg}\frac{CZ_1+B}{\sqrt{AC-B^2}}\right] \tag{11}$$

* При применении для расчета констант уравнения (1) каждому опыту соответствует прямая линия [2, 3].

** Опыты с высоким содержанием винильного компонента в исходной смеси определяют значения $r_m(r_m')$.

(при $AC>B^2$)

$$\ln\frac{X_0}{X_1}=\frac{1}{2C}\ln\frac{A+2BZ_0+C(Z_0)^2}{A+2BZ_1+C(Z_1)^2}+\frac{2AC-B}{2C\sqrt{B^2-AC}}\times$$

$$\times\ln\frac{(CZ_0+B-\sqrt{B^2-AC})\,(CZ_1+B+\sqrt{B^2-AC})}{(CZ_1+B-\sqrt{B^2-AC})\,(CZ_0+B+\sqrt{B^2-AC})} \qquad (12)$$

(при $AC<B^2$).

Другой способ заключается в использовании соотношений (8) и (9). Для этого из опытов с высокой конверсией определяем $r_m\approx r_m'$ и r_x, используя интегральную форму обычного уравнения состава сополимера

$$r_x=\frac{\lg\frac{X_0}{X}-\frac{1}{p}\lg A}{\lg\frac{M}{M_1}+\lg A}, \qquad (13)$$

где

$$A=\left(1-\frac{M_1}{X_1}p\right)\Big/\left(1-\frac{M_0}{X_0}p\right);\qquad p=\frac{1-r_m}{1-r_x}$$

Представим соотношение (9) в виде

$$1/r_x=1/r_x'+1/F \qquad (14)$$

Соотношение (14) показывает, что при $1/F\to 0$, $r_x\to r_x'$. Поэтому для определения r_x' следует построить график зависимости $1/r_x$ от $1/F$. Пересе-

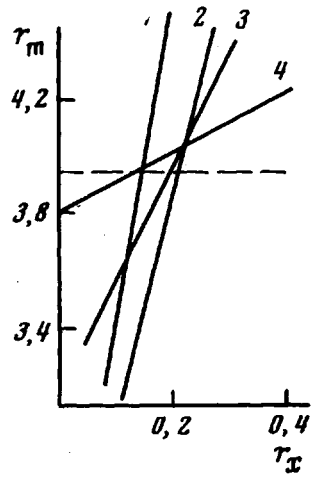

Рис. 1

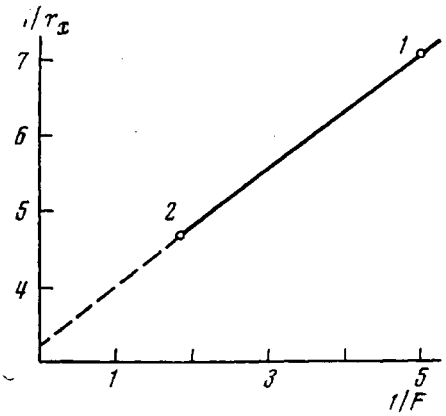

Рис. 2

Рис. 1. Графическое определение констант сополимеризации r_m и r_x для бинарной системы 2-винилпиридин – фенилацетилен [4] на основе уравнения (1). Значения F и f равны соответственно 0,393; 1,857 (*1*); 0,538; 2,226 (*2*); 1,012; 4,181 (*3*); 4,000; 16,24 (*4*)

Рис. 2. Графическое определение r_x на основе зависимости (14) по данным [4]. Точки *1* и *2* получены с помощью рис. 1: *1* – $r_x=0{,}140$; $1/r_x=7{,}14$; $F=0{,}393$, *2* – $r_x=0{,}215$; $1/r_x=4{,}65$; $F=0{,}538$

чение полученной прямой с осью ординат ($1/F=0$) дает искомое значение $1/r_x'$.

Рис. 1 иллюстрирует графическое определение констант сополимеризации r_m и r_x по методу «пересекающихся прямых» Майо — Льюиса [2] для

системы 2-винилпиридин (М) — фенилацетилен (Х) [4] при применении уравнения (1). Для этой системы находим $r_{m(ср)} \approx r_m' = 3{,}94$. Затем определяем значения r_x из точек пересечения прямых, соответствующих отдельным опытам с прямой (пунктирная линия), параллельной оси абсцисс и отсекающей на оси ординат значение 3,94. Эта прямая соответствует опыту с большим F. Если принять для всех опытов одинаковую погрешность, то наиболее достоверные значения r_x получаются, когда угол, образуемый пересекающимися прямыми, близок к прямому, что отвечает опытам с $F<1$. В этом случае погрешность опыта оказывает минимальное влияние на положение точки пересечения прямых. Из данных [4] следует, что этому условию удовлетворяют только опыты, относящиеся к прямым *1* ($F=0{,}393$) и *2* ($F=0{,}538$). Пересечение экспериментальной прямой, полученной на основе этих опытов (рис. 2), с осью ординат дает значение $r_x'=0{,}315$, которое практически совпадает со значением $r_x'=0{,}32$, ранее определенным методом «пересекающихся кривых» [1] на основе дифференциального уравнения (3).

Вместе с тем, очевидно, что соотношение (14) может быть использовано для оценки справедливости уравнения (2) для данной конкретной системы по величине отклонения точек, соответствующих экспериментальным данным при $0 \leqslant F < 1$, от линейности.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. A. Zaitsev, A. G. Zak, R. G. Luchko, G. A. Shtraikhman,* Europ. Polymer J., *8*, 1121, 1972.
2. *Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк,* Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
3. *Д. Хэм,* Сополимеризация, «Химия», 1971.
4. *C. C. Price, C. E. Greene,* J. Polymer Sci., *6*, 111, 1951.