

# УРАВНЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

*Литманович А. Д.*

Согласно современным представлениям о механизме полимеризации диенов в координационных системах [1], элементарному акту внедрения мономера по связи углерод — металл предшествует координация мономера на атоме металла. Следовательно, при сополимеризации мономеров А и В на форму кривой «состав сополимера — состав мономерной смеси» могут влиять не только их относительные реакционные способности в актах роста  $r_A$  и  $r_B$ , но и параметры, характеризующие способность мономеров А и В к координации [2]. Между тем экспериментальные данные для обсуждаемого процесса обрабатывают с помощью уравнений типа Мэйо-Льюиса, выведенных, как известно, без учета координации мономеров на активных центрах. В связи с этим возникает вопрос о применимости подобных уравнений для координационных систем и о структуре находимых с их помощью параметров. Для решения этого вопроса необходимо прежде всего вывести уравнения состава сополимера на основе схемы сополимеризации, учитывающей координацию мономеров на активных центрах.

Принимаем, что в системе протекают четыре обратимых акта координации мономеров на активных центрах, которые характеризуются константами равновесия

$$C_A + A \rightleftharpoons C_A^A \quad K_A^A = \frac{[C_A][A]}{[C_A^A]} \quad (1)$$

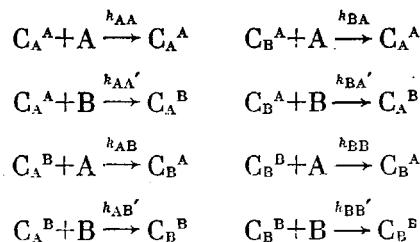
$$C_B + A \rightleftharpoons C_B^A \quad K_B^A = \frac{[C_B][A]}{[C_B^A]} \quad (2)$$

$$C_A + B \rightleftharpoons C_A^B \quad K_A^B = \frac{[C_A][B]}{[C_A^B]} \quad (3)$$

$$C_B + B \rightleftharpoons C_B^B \quad K_B^B = \frac{[C_B][B]}{[C_B^B]} \quad (4)$$

Здесь С — активный центр,  $K$  — константа равновесия, нижние индексы при С и  $K$  обозначают природу концевого звена растущей цепи, связанного с металлом, а верхние индексы — природу молекулы мономера, координированной на активном центре. В результате координации потенциальный активный центр превращается в истинный, который и участвует в собственно реакциях роста.

Реакция роста протекает при взаимодействии истинного активного центра со свободной молекулой мономера, при этом координированная на активном центре молекула мономера внедряется по связи растущая цепь — металл, а ее место в координационной сфере занимает молекула атакующего мономера. В зависимости от природы истинного активного центра и атакующего мономера могут протекать 8 элементарных актов роста, характеризуемых соответствующими константами скорости



Согласно схеме, условные вероятности найти в цепи сополимера справа от В звено А ( $P_{B \rightarrow A}$ ) и справа от А звено В ( $P_{A \rightarrow B}$ ) равны

$$P_{B \rightarrow A} = \frac{[C_B^A] (k_{BA}[A] + k_{BA}'[B])}{[C_B^A] (k_{BA}[A] + k_{BA}'[B]) + [C_B^B] (k_{BB}[A] + k_{BB}'[B])} \quad (5)$$

$$P_{A \rightarrow B} = \frac{[C_A^B] (k_{AB}[A] + k_{AB}'[B])}{[C_A^B] (k_{AB}[A] + k_{AB}'[B]) + [C_A^A] (k_{AA}[A] + k_{AA}'[B])} \quad (6)$$

Из общего условия статистической стационарности цепи сополимера следует [3]

$$P\{A\}/[1-P\{A\}] = P_{B \rightarrow A}/P_{A \rightarrow B}, \quad (7)$$

где  $P\{A\}$  — вероятность найти звено А в цепи (или доля А в сополимере).

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} r_A &= k_{AA}/k_{AB}, & r_B &= k_{BB}/k_{BA}, & \delta_{AA} &= k_{AA}'/k_{AA}, & \delta_{BB} &= k_{BB}'/k_{BB}, \\ \delta_{AB} &= k_{AB}'/k_{AB}, & \delta_{BA} &= k_{BA}'/k_{BA}, & \gamma_A &= K_A^B/K_A^A, & \gamma_B &= K_B^B/K_B^A, & x &= [A]/[B] \end{aligned}$$

Теперь, подставляя (5) и (6) в (7), используя выражения (1)–(4) и введенные обозначения, получим уравнение состава сополимера

$$\frac{P\{A\}}{1-P\{A\}} = \frac{1+r_A\gamma_Ax(1+\delta_{AA}/x)/(1+\delta_{AB}/x)}{1+(r_B/\gamma_Bx)(1+\delta_{BB}/x)/(1+\delta_{BA}/x)} \quad (8)$$

Как видим, в общем случае, когда константы скорости и координационного равновесия не связаны какими-либо соотношениями, уравнение состава сополимера содержит 6 параметров (каждое из выражений  $r_A\gamma_A$  и  $r_B/\gamma_B$  принимается за один параметр), которые едва ли можно определить с достаточной надежностью по зависимости состав сополимера — состав мономерной смеси и по доступным в настоящее время экспериментальным данным о распределении звеньев в цепи сополимера.

Однако если оба мономера координируются по единому механизму (в частности, при сополимеризации диенов), представляется возможным принять следующие допущения.

**Гипотеза 1.** Природа концевого звена растущей цепи влияет на координацию мономеров А и В одинаково, так что  $K_A^A/K_B^A = K_A^B/K_B^B$ .

Отсюда следует

$$\gamma_A = K_A^B/K_A^A = K_B^B/K_B^A = \gamma_B = \gamma \quad (9)$$

**Гипотеза 2.** Природа атакующего мономера влияет на внедрение координированных мономеров А и В по связи А — металл (и по связи В — металл) одинаково, так что  $k_{AA}'/k_{AA} = k_{AB}'/k_{AB}$  и  $k_{BB}'/k_{BB} = k_{BA}'/k_{BA}$ .

Отсюда

$$\delta_{AA} = \delta_{AB}; \quad \delta_{BB} = \delta_{BA} \quad (10)$$

Используя соотношения (9) и (10), получим следующие выражения для  $P_{B \rightarrow A}$ ,  $P_{A \rightarrow B}$  и уравнения состава сополимера

$$P_{B \rightarrow A} = 1/(1+\beta/x) \quad (11)$$

$$P_{A \rightarrow B} = 1/(1+\alpha x) \quad (12)$$

$$\frac{P\{A\}}{1-P\{A\}} = \frac{1+\alpha x}{1+\beta/x} \quad (13)$$

где

$$\alpha = r_A\gamma, \quad \beta = r_B/\gamma \quad (14)$$

Уравнение (13) имеет вид уравнения Мэйо-Льюиса, и параметры  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть найдены по зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси теми же методами, что и величины  $r_A$  и  $r_B$  для радикального процесса. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  можно, естественно, рассчитывать и из данных о распределении звеньев в цепи сополимера. Важно отметить, что согласно уравнению (14)

$$\alpha \cdot \beta = r_A \cdot r_B \quad (15)$$

Поскольку именно величина произведения  $\alpha \cdot \beta$  определяет характер распределения звеньев, из уравнения (15) следует, что для принятой схемы процесса распределение звеньев в цепи сополимера полностью соответствует относительным реакционным способностям мономеров в актах роста.

Если принять только гипотезу 2 (но не гипотезу 1, т. е.  $\gamma_A \neq \gamma_B$ ) и обозначить  $\alpha' = r_A \cdot \gamma_A$ ,  $\beta' = r_B \cdot \gamma_B$ , то и в этом случае получим привычное уравнение состава сополимера

$$\frac{P\{A\}}{1-P\{A\}} = \frac{1+\alpha'x}{1+\beta'x} \quad (16)$$

Однако

$$\alpha' \cdot \beta' = r_A \cdot r_B (\gamma_A / \gamma_B) \neq r_A \cdot r_B, \quad (17)$$

т. е. распределение звеньев зависит не только от относительных реакционных способностей  $r_A$  и  $r_B$ , но и от неодинакового влияния природы концевого звена на координационное равновесие мономеров А и В.

Таким образом, если принятые схема и гипотезы корректны, сополимеризация в координационных системах может подчиняться уравнению Мэйо-Льюиса. Адекватность схемы и гипотез может быть подтверждена совпадением величин  $\alpha$  и  $\beta$  (или  $\alpha'$  и  $\beta'$ ), найденных по уравнениям (13) или (16) и по данным о распределении звеньев, например, из уравнений

$$P\{A\}/P\{AB\} = 1 + \alpha x \\ (1 - P\{A\})/P\{AB\} = 1 + \beta/x, \quad (18)$$

где  $P\{AB\}$  – вероятность диад АВ [3]. Следует, однако, помнить, что параметр  $\alpha$  содержит константы  $k_{AA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $K_A^A$  и  $K_A^B$ , а параметр  $\beta$  –  $k_{BB}$ ,  $k_{BA}$ ,  $K_B^B$  и  $K_B^A$ . Величины  $k_{AA}$ ,  $K_A^A$ ,  $k_{BB}$ ,  $K_B^B$  можно определить из данных по кинетике гомополимеризации мономеров А и В [4]. Результаты Кормера и Лобача [5] позволяют надеяться на принципиальную возможность определения (хотя бы для некоторых систем) величин  $k_{AB}$ ,  $k_{BA}$ . В таком случае, используя параметры  $\alpha$  и  $\beta$  и приведенные выше соотношения, удалось бы рассчитать константы  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $K_A^B$ ,  $K_B^A$ , т. е. найти весь набор констант скорости роста и координационного равновесия, необходимый для интерпретации механизма и результатов сополимеризации в такого рода системах.

Проведенное выше рассмотрение применимо только к сополимеризации диенов по следующим причинам.

В работе [4] показано, что экспериментальные данные по полимеризации бутадиена в координационных системах можно описать количественно с помощью кинетических уравнений, выведенных в предположении о протекании реакции роста путем внедрения координированного на активном центре мономера при взаимодействии такого комплекса со свободной молекулой мономера. Поэтому такой механизм роста и принят для сополимеризации.

Кроме того, если механизм координации сомономеров существенно различен (сополимеризация диенов с мономерами иной химической природы), справедливость принятых в данной работе гипотез 1 и 2 уже априори может вызывать возражения.

Однако предложенный здесь подход может оказаться плодотворным при рассмотрении сополимеризации мономеров и других классов (при соответствующей эксперименту схеме процесса).

Автор выражает глубокую благодарность академику Б. А. Долгоплоску за плодотворное обсуждение и ценные советы.

Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
15 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 18, 1146, 1977.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Высокомолек. соед., A20, 963, 1978.
3. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., A3, 2165, 1965.
4. Е. И. Тинякова, А. Д. Литманович, Р. В. Рабовская, Высокомолек. соед., A20, 2552, 1978.
5. V. A. Kormer, M. I. Lobach, Macromolecules, 10, 572, 1977.

УДК 541.64:547.565.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОХИНОНА С ПОЛИКАПРОАМИДОМ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

**Матусевич П. А., Круль Л. П., Коротков В. П.,  
Татаринов Б. А., Звонок А. М.**

Диффузионная стабилизация полимеров, предусматривающая введение стабилизаторов в готовые изделия путем диффузии их из газовой или жидкой фазы, к настоящему времени уже вышла из области теоретических исследований и находит все более широкое практическое применение. Особенно следует отметить успехи в изучении процессов диффузионной стабилизации изделий из полiamидов [1]. Однако для большинства эффективных диффузионно-стабилизирующих систем химический аспект их ингибирующего действия не исследован.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия стабилизатора с полимером при диффузионной стабилизации поликаапронамида (ПКА) одной из наиболее эффективных диффузионно-стабилизирующих систем гидрохинон (ГХ) — глицерин — вода [2].

Опыты проводили с пленками ПКА толщиной 70–80 мкм. Стабилизацию пленок осуществляли обработкой их при 70±5° в течение 30 мин. диффузионно-стабилизирующей системой, содержащей 5 вес. ч. глицерина, 0,4–5,0 вес. ч. ГХ и 90,0–94,9 вес. ч. воды. Часть образцов дополнительно прогревали при 160° в течение 30 мин. Отмывку пленок от избытка стабилизатора проводили водой в аппарате Сокслета при 95°. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord UV-VIS.

В электронных спектрах поглощения стабилизированных пленок ПКА (рис. 1) наблюдается интенсивное поглощение в области волновых чисел 32 000 см<sup>-1</sup>, а также максимумы поглощения при 29 100 и 20 000 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых увеличивается по мере возрастания концентрации ГХ в диффузионно-стабилизирующей системе (рис. 2). Дополнительная термообработка стабилизированных пленок ПКА приводит к возрастанию интенсивности полос поглощения с максимумом при 29 100 см<sup>-1</sup>. Отмывка стабилизированных пленок сопровождается резким понижением интенсивности поглощения в области 32 000 см<sup>-1</sup> и некоторым возрастанием интенсивности полосы поглощения с максимумом при 29 100 см<sup>-1</sup>.

Поскольку ПКА в исследованной области не поглощает УФ-излучения, то наблюдаемое поглощение можно отнести к стабилизатору ГХ или продукту его дальнейших превращений. Водный раствор ГХ имеет полосу поглощения с максимумом при 34 600 см<sup>-1</sup>. В связи с этим наблюдаемое