

На рис. 4 представлены зависимости экспериментальных величин \bar{P}_n в координатах уравнения (8), из которых были определены эффективные константы скорости роста цепей k_p . Они составляют $2,8 \cdot 10^{-5}$ при 180° и $3,4 \cdot 10^{-5}$ л²/моль·с² при 20° , что хорошо согласуется с найденными ранее из кинетических измерений ($3,25 \cdot 10^{-5}$ и $4,2 \cdot 10^{-5}$ л²/моль²·с соответственно [1]).

С использованием найденных значений констант скоростей были вычислены \bar{P}_n и \bar{P}_w в ходе полимеризации по уравнениям (8) и (9). Эти зависимости представлены на рис. 2 (сплошные линии), а на рис. 3 сплошными линиями изображены расчетные значения \bar{P}_w/\bar{P}_n . И те и другие удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями, за исключением конечных стадий процесса.

Несоответствие экспериментальных и расчетных величин после расходования мономера, как было отмечено, связано с обменными реакциями, роль которых становится заметной при нагревании полимера после полного расхода ε-капролактона при 200° .

Таким образом, данные по определению молекулярных масс и полидисперсности не только качественно, но и количественно согласуются с ранее предложенным механизмом полимеризации на основе кинетических измерений и функционального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. О кинетике полимеризации ε-капролактона под действием анилина.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 782.
2. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. О механизме полимеризации ε-капролактона в присутствии ароматических аминов.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2438.
3. Кузавэ А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. Гель-проникающая хроматография олигомеров этилена.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1327.
4. Шеарц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, 644 с.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11.X.1979

УДК 541(127+64)

О НЕКОТОРЫХ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ БИНАРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Шепелева А. И.

Возможность предсказания поведения мономеров исходя из их строения при бинарной радикальной сополимеризации в различных температурных условиях представляет значительный практический и теоретический интерес. Некоторые сведения о взаимосвязи реакционной способности мономеров с их строением можно получить при анализе температурной зависимости констант сополимеризации, как уже было отмечено [1–3] для некоторых частных случаев.

В данной работе проведено исследование наиболее общих закономерностей изменения констант сополимеризации мономеров с ростом температуры и по возможности показана взаимосвязь их со строением мономеров.

Как известно [1], в соответствии с уравнением Аррениуса температурную зависимость констант сополимеризации r_1^1 можно выразить как

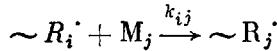
¹ Каждый мономер пары по очереди будем рассматривать как мономер M₁.

$$\lg r_1 = \lg \frac{A_{11}}{A_{12}} - \frac{(E_{11} - E_{12})}{2,303RT}, \quad (1)$$

либо исходя из теории переходного комплекса как

$$\lg r_1 = \frac{(\Delta S_{11}^{\neq} - \Delta S_{12}^{\neq})}{2,303R} - \frac{(E_{11} - E_{12})}{2,303RT}, \quad (2)$$

так как $(\Delta H_{11}^{\neq} - \Delta H_{12}^{\neq}) = (E_{11} - E_{12})$ [4], где E_{ij} , ΔH_{ij}^{\neq} , ΔS_{ij}^{\neq} — соответственно энергия, энталпия и энтропия активации реакций роста цепи



$(i, j=1, 2)$; A_{ij} — предэкспоненты констант скоростей k_{ij} указанных реакций; R — газовая постоянная.

Рассмотрим в общем случае, каким образом каждый из параметров уравнений (1) и (2) может оказывать влияние на характер зависимости $\lg r$ от $1/T$ и сравним их с практически наблюдаемыми результатами, полученными различными авторами (табл. 1).

Из уравнений (1) и (2) вытекает, что угол наклона исследуемой зависимости определяется знаком и величиной $(E_{11} - E_{12})$ и может быть как положительным, так и отрицательным. Это означает, что r_1 с ростом температуры может изменяться двояко: либо увеличиваться, либо уменьшаться. Поскольку электронное строение молекул прежде всего оказывает влияние на энергию активации реакции [1], следует предположить, что значение $(E_{11} - E_{12})$ указывает на сравнительную величину общей

Таблица 1

Параметры температурной зависимости констант бинарной радикальной сополимеризации некоторых мономерных пар

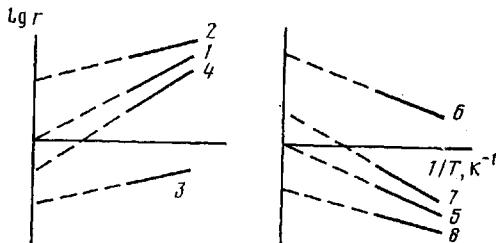
Образец, №	Мономерная пара (M ₁ -M ₂)	Литература	T°	r ₁	Прямая на рисунке, №	r ₂	Прямая на рисунке, №	(E ₁₁ - E ₁₂) · 10 ⁻³ Дж · моль ⁻¹ · K ⁻¹ *	A ₁₁ /A ₁₂ * —	(ΔS ₁₁ [≠] - ΔS ₁₂ [≠]) [*] , Дж · моль ⁻¹ · K ⁻¹
1	Стирол — три- хлорэтилен	[5]	50 90	16,8 12,4	1 0	0	—	-7,75**	0,94**	-0,54**
2	Стирол — α-ме- тилкоричная кислота	[6]	40 130	31,4 26,1	2 0	0	—	-2,2	13,5	21,6
3	Стирол — транс- стильбен	[7]	70 140	5,17 7,23	6 0,033	3 0,022	—	5,5 -6,6	34,34 0,003	29,4 -47,4
4	Стирол-2,5-ди- хлорстирол	[5,8]	41,5 86,5	0,19 0,40	7 0,047	0,233 0,047	3 —	17,17	135,0**	40,8**
5	Стирол — транс- дихлорэтилен	[5]	50 90	44,6 27,8	4 0	—	-34,75 -11,52**	3,7 · 10 ⁻² 0,61**	—123,1** —4,10**	—
6	Стирол — метил- метакрилат	[2,5]	60 131	0,52 0,59	5 0,46	5 0,54	—	2,01 2,43	1,06 1,10	0,50 0,80
7	Стирол — α-фе- нилкоричная кислота	[6]	40 130	25,1 38,1	6 0	—	—	4,6	146	41,4
8	Стирол — этило- вый эфир α- цианкоричной кислоты	[6]	40 130	0,28 0,52	7 0	—	—	7,4	4,6	12,5
9	Стирол — ди- этилфумарат	[2,5]	60 131	0,30 0,40	7 0,07	8 0,09	—	4,48 4,14	1,50 0,31	3,43 -9,84

* Каждый мономер пары по очереди рассматривается как мономер M₁.
** Рассчитано нами по литературным данным.

Примечание. Три точки между цифрами двух строк означают, что авторы исследовали данные системы в интервале температур, пределы которых даются первой и второй строкой, а значения констант для промежуточных значений T опущены в целях сокращения объема таблицы.

активности двух мономеров, проявляемой за счет полярного эффекта или эффекта сопряжения. Чем выше разница активностей мономеров, тем больше угол наклона рассматриваемой зависимости. Максимальный угол наклона, по-видимому, следует ожидать [3] в случае мономерных пар, для которых $1 \gg r \gg 1$.

Влияние энтропийного фактора, $(\Delta S_{11}^{\neq} - \Delta S_{12}^{\neq})$ или A_{11}/A_{12} , вероятнее всего, сказывается на особенностях механизма реакции сополимеризации, а именно на наличии или отсутствии пространственных затрудне-



Возможные типы прямых зависимостей логарифмов констант сополимеризации винильных мономеров от обратной температуры

ний. Так, если $A_{11}/A_{12} \approx 1$ и прямая при экстраполяции проходит через начало координат, можно полагать, что в реакции отсутствует стерический эффект. Однако при $1 \gg A_{11}/A_{12} \gg 1$ прямая при экстраполяции не проходит через начало координат, и можно считать, что в реакции проявляется стерический эффект.

В зависимости от того, какие значения принимают каждый из параметров уравнений (1) и (2) и константы r_1 , могут наблюдаться по крайней мере восемь различных типов прямых зависимости $\lg r$ от $1/T$ (рисунок, табл. 2).

Таблица 2
Наиболее вероятные значения кинетических параметров бинарной радикальной сополимеризации винильных мономеров

Прямая на рисунке, №	r_1	$(E_{11} - E_{12})$	A_{11}/A_{12}	$(\Delta S_{11}^{\neq} - \Delta S_{12}^{\neq})$
1	>1	≤ 0	≈ 1	≈ 0
2	>1	≤ 0	>1	>0
3	<1	≤ 0	≤ 1	≤ 0
4	>1	>0	<1	≤ 0
5	≤ 1	≥ 0	≈ 1	≈ 0
6	≥ 1	≥ 0	≥ 1	≥ 0
7	≤ 1	≥ 0	≥ 1	≥ 0
8	≤ 1	≥ 0	≤ 1	≤ 0

Первым четырем типам прямых соответствуют значения $(E_{11} - E_{12}) < 0$, при которых наклон прямой является положительным, r_1 уменьшается с ростом температур; мономер M_1 активнее мономера M_2 за счет полярного эффекта или эффекта сопряжения; наиболее благоприятна реакция роста цепи по типу гомополимеризации мономера M_1 .

Указанные типы прямых различаются величинами A_{11}/A_{12} и возможными наиболее вероятными значениями констант r_1 .

Когда $A_{11}/A_{12} \approx 1$, r_1 принимает лишь значения $r_1 > 1$ (табл. 2); с ростом температуры она стремится к единице (идеальный случай). Значения $r_1 < 1$ представляются нереальными, так как они не соответствуют ни $(E_{11} - E_{12})$, ни A_{11}/A_{12} , что, как можно полагать, в пределах ошибок

эксперимента наблюдается для системы стирол (M_1) — трихлорэтилен (r_1)² (табл. 1).

При $A_{11}/A_{12} > 1$ перекрестное присоединение мономера M_2 к радикалу $\sim R_i$ стерически затруднено, и тем в большей степени, чем выше значения A_{11}/A_{12} ; наблюдаются лишь значения $r_1 > 1$ (табл. 2), а значения $r_1 < 1$ представляются нереальными. С ростом температуры r_1 , стремясь к единице, не достигает этого значения (рисунок, прямая 2), что наблюдается для сополимеризации стирола (M_1) с α -метилкоричной кислотой (r_1) (табл. 1), с тетрахлорэтиленом (r_1) [5] и диэтилмалеатом (r_1) [2, 5].

И, наконец, значения $A_{11}/A_{12} < 1$ способствуют перекрестному присоединению менее активного мономера M_2 к радикалу $\sim R_i$, а гомополимеризация мономера M_1 пространственно затруднена. В результате антибаттого действия энタルпийного и энтропийного факторов в данном случае могут наблюдаться значения как $r_1 > 1$, так и $r_1 < 1$. Если $r_1 > 1$, реакция контролируется энталпийным фактором, что способствует проявлению полярного эффекта или эффекта сопряжения. Стерический эффект в данном случае тем больше, чем меньше значения A_{11}/A_{12} , что соответствует прямой 4, которая наблюдается для системы стирол (M_1) — транс-дихлорэтилен (r_1) (табл. 1). При $r_1 < 1$ (табл. 2) контролирующим является энтропийный фактор, и более высокая активность мономера M_1 практически не реализуется. С ростом температуры r_1 еще больше отклоняется от единицы (прямая 3), что наблюдается для систем стирол (M_1) — транс-стильбен (r_1) (табл. 1), аценафтилен (M_1) — транс-стильбен (r_2) [7], стирол (M_1) — 2,5-дихлорстирол (r_2) [5, 8].

Следующим четырем типам прямых (рис. 1) отвечают значения $(E_{11} - E_{12}) > 0$ (табл. 2). Для них угол наклона будет отрицательным, r_1 увеличивается с ростом температуры, мономер M_2 активнее мономера M_1 , наиболее благоприятна реакция перекрестного присоединения M_2 к $\sim R_i$.

При значениях $A_{11}/A_{12} \approx 1$ r_1 принимает лишь значения < 1 , с ростом температуры r_1 стремится к единице (идеальный случай), что соответствует прямой 5 и, как можно полагать, в пределах ошибок эксперимента наблюдается для системы стирол (M_1) — метилметакрилат (r_1 и r_2) (табл. 1).

Если $A_{11}/A_{12} > 1$, то могут наблюдаться значения как $r_1 > 1$, так и $r_1 < 1$ (табл. 2). При $r_1 > 1$ контролирующим является энтропийный фактор, присоединение M_2 к $\sim R_i$ пространственно затруднено, и тем значительнее, чем выше значение r_1 ; более высокая реакционная способность мономера M_2 не реализуется, преимущественно должна идти гомополимеризация менее активного мономера M_1 ; с ростом температуры r_1 еще сильнее отклоняется от единицы (прямая 6), что наблюдается для сополимеризации стирола (M_1) с коричной [9], α -фенилкоричной кислотами (r_1) (табл. 1), с метиловым, этиловым [10], фениловым и трет-бутиловым [11] эфирами коричной кислоты (r_1), с транс-стильбеном (r_1) (табл. 1) и аценафтилена (M_1) с транс-стильбеном (r_1) [7]. Когда $r_1 < 1$, реакция сополимеризации контролируется энталпийным фактором, который благоприятствует стерически более затрудненному присоединению M_2 к $\sim R_i$, что соответствует прямой 7 и наблюдается для сополимеризации стирола (M_1) с этиловым эфиром α -цианкоричной кислоты (r_1), с диэтилфумаратом (r_1), с 2,5-дихлорстиролом (r_1) (табл. 1).

Значениям $A_{11}/A_{12} < 1$ соответствует симбатное действие энталпийного и энтропийного факторов (табл. 2), гомополимеризация менее активного мономера M_1 пространственно затруднена и может даже не наблюдаться, реализуются лишь значения $r_1 < 1$, что отвечает прямой 8 и наблюдается при сополимеризации стирола (M_1) с диэтилфумаратом (r_2) (табл. 1).

² Запись стирол (M_1) — трихлорэтилен (r_1) следует понимать так: рассматривается система стирол (M_1) — трихлорэтилен (M_2), а вышеуказанный закономерность соблюдается для константы r_1 данной системы.

Кроме отмеченных восьми типов прямых могут наблюдаться и промежуточные типы для мономеров близкого строения, когда $(E_{11}-E_{12})=0$ (табл. 2). В этих случаях будут совпадать прямые 2 и 6, 3 и 8, 1 и 5.

Как вытекает из всех рассмотренных выше примеров, теоретические предположения относительно типа прямой данной зависимости и проявляемых эффектов (стрический, полярный, сопряжения) в реакции сополимеризации подтверждаются строением мономеров. При этом во всех системах, представленных в табл. 1 (образцы 2–5, 7–9), в которых проявляется стрицеский эффект, двойная связь C=C мономера имеет два объемных заместителя в положении 1,2 или два заместителя в орто-положении, как у 2,5-дихлорстирола. В результате этого в переходном состоянии реакции роста цепи затрудняется атака мономера растущим радикалом из-за наличия в положении 2 связи C=C мономера объемного заместителя. Последний, заслоняя двойную связь мономера от конца полимерного радикала, имеющего неспаренный электрон, усиливает в переходном состоянии реакции роста цепи пространственные затруднения, которые возникают за счет расталкивания данного заместителя и заместителя предпоследнего атома углерода растущего радикала [1, 5]. Например, исходя из строения молекул α -метил- и α -фенилкоричных кислот можно было бы ожидать более высокую реакционную способность их в реакции сополимеризации по сравнению с молекулой стирола за счет более значительного эффекта сопряжения, что, однако, не подтверждается величинами констант сополимеризации r_1 их со стиролом (M_1) (табл. 1). Экспериментальные значения r_1 для сополимеризации двух указанных производных коричной кислоты, как и самой коричной кислоты [9], объясняются наличием в их молекулах в положении 1,2 связи C=C двух заместителей, таких, как фенильная и карбоксильная группы, которые и ответственны за низкую реакционную способность данных мономеров.

Следовательно, температурная зависимость констант сополимеризации в определенной мере позволяет установить взаимосвязь строения мономеров с их реакционной способностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, 266 с.
2. Lewis F. M., Walling C., Cummings W., Briggs E. R., Mayo F. R. Copolymerization. Effect of Temperature and Solvents on Monomer Reactivity Ratios.—J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 4, p. 1519.
3. O'Driscoll K. F. The Temperature Dependence of Copolymerization Reactivity Ratios.—J. Macromolec. Sci. A, 1969, v. 3, № 2, p. 307.
4. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, 432 с.
5. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, 616 с.
6. Barson C. A., Turner M. S. The Temperature Dependence of the Monomer Reactivity Ratios in the Copolymerization of Styrene with α -substituted Cinnamic Acids.—Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 11, p. 1053.
7. Шепелева А. И., Безуглый В. Д. Исследование температурной зависимости констант радикальной сополимеризации стилюбена со стиролом и аценафтиленом.—Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 121.
8. Goldfinger G., Steidlitz M. Temperature Dependence of Copolymerization.—J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 5, p. 786.
9. Barson C. A., Rizvi M. S. The Temperature Dependence of Monomer Reactivity Ratios in the Copolymerization of Styrene and Cinnamic Acid.—Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 2, p. 241.
10. Barson C. A., Turner M. J. The Temperature Dependence of the Monomer Reactivity Ratios in the Copolymerization of Styrene with Methyl and Ethyl Cinnamates.—Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 8, p. 789.
11. Barson C. A. The Temperature Dependence of the Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization of Styrene with Phenyl and *tert*-butyl Cinnamates.—Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 917.