

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 11

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК. 541.64:532.72

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Академский А. А., Бонцева И. И., Мустафаев Б. Б.,
Казанцева В. В., Слонимский Г. Л.

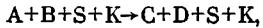
Разработан рефрактометрический метод анализа химических взаимодействий макромолекул в растворе. Приведены расчетные формулы для определения степени превращения по экспериментальным данным, получаемым при измерении показателя преломления реакционной смеси с помощью прецизионного интерферометра. Предложенный метод экспериментально проверен на примере взаимодействия полистирола с политрихлорбутадиеном в растворе нитробензола в присутствии хлористого алюминия. Выявлено наличие нескольких стадий реакции и показана возможность расчета кинетических параметров процесса на каждой стадии.

При проведении реакции в растворах наблюдается изменение показателя преломления реакционной смеси вследствие происходящих химических превращений. Хотя эти изменения и невелики, они вполне могут регистрироваться современными интерферометрами.

Рефрактометрический метод анализа кинетики химических превращений известен [1]. Однако обычно считается, что изменение показателя преломления пропорционально изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени, т. е. скорости химического процесса. Как будет показано, такое упрощающее предположение может привести к серьезным ошибкам в определении скорости реакции и константы скорости. Это вызвано тем, что в процессе химической реакции может изменяться объем или плотность реакционной массы. Как будет видно из дальнейшего, эти изменения, тоже небольшие, оказывают существенное влияние на определяемую по оптическим данным величину степени превращения.

Прежде чем приступить к рассмотрению конкретной задачи, необходимо пройти анализ в общем виде.

Рассмотрим реакцию взаимодействия двух веществ в растворе в присутствии катализатора:



где A и B – исходные вещества, C и D – продукты реакции, S – растворитель, K – катализатор.

Запишем уравнение для определения молекулярной рефракции реакционной смеси в ходе процесса, для этого воспользуемся уравнением Лоренца – Лоренца

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V_m, \quad (1)$$

где R – молекулярная рефракция, n – показатель преломления реакционной смеси в ходе реакции, V_m – мольный объем этой смеси.

Из уравнения (1) следует

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = (\alpha_A - \alpha_X) \left(\sum_i R_i \right)_A + (\alpha_B - \alpha_X) \left(\sum_i R_i \right)_B + \alpha_X \left(\sum_i R_i \right)_C + \\ + \alpha_X \left(\sum_i R_i \right)_D + \alpha_S \left(\sum_i R_i \right)_S + \alpha_K \left(\sum_i R_i \right)_K, \quad (2)$$

где $\left(\sum_i R_i \right)_A, \left(\sum_i R_i \right)_B, \left(\sum_i R_i \right)_C, \left(\sum_i R_i \right)_D, \left(\sum_i R_i \right)_S$

$\left(\sum_i R_i \right)_K$ – молекулярные рефракции компонентов A, B, C, D, S и K.

$$\begin{aligned} \alpha_A = m_A / \sum_i m_i, \quad \alpha_B = m_B / \sum_i m_i, \quad \alpha_S = m_S / \sum_i m_i, \\ \alpha_K = m_K / \sum_i m_i, \quad \alpha_X = m_X / \sum_i m_i \end{aligned} \quad (3)$$

($m_A, m_B, m_S, m_K, m_X = m_C = m_D$ – числа молей веществ A, B, S, K, C (или D) соответственно; $\sum_i m_i$ – общее число молей в реакционной смеси).

Мольный объем системы V_m будет равен

$$\begin{aligned} V_m = & \frac{m_A}{\sum_i m_i} V_A + \frac{m_B}{\sum_i m_i} V_B + \frac{m_S}{\sum_i m_i} V_S + \\ & + \frac{m_K}{\sum_i m_i} V_K + \frac{m_X}{\sum_i m_i} V_C + \frac{m_X}{\sum_i m_i} V_D, \end{aligned} \quad (4)$$

где V_A, V_B, V_S, V_K, V_D – мольные объемы соответствующих компонентов.

Подставляя соотношения (3) и (4) в уравнение (2), получаем

$$\begin{aligned} \frac{n^2-1}{n^2+2} = & \frac{(m_A - m_X) \left(\sum_i R_i \right)_A + (m_B - m_X) \left(\sum_i R_i \right)_B +}{(m_A - m_X) V_A + (m_B - m_X) V_B + m_X V_C + m_X V_D + m_S V_S + m_K V_K} \\ & + m_X \left(\sum_i R_i \right)_C + m_X \left(\sum_i R_i \right)_D + m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K \\ & - (m_A - m_X) V_A - (m_B - m_X) V_B - m_X V_C - m_X V_D - m_S V_S - m_K V_K \end{aligned} \quad (5)$$

Знаменатель в выражении (5) представляет собой общий объем реакционной смеси, который обозначим V . С таким обозначением и после некоторых преобразований соотношение (5) можно записать в виде

$$\begin{aligned} V \frac{n^2-1}{n^2+2} = & m_A \left(\sum_i R_i \right)_A + m_B \left(\sum_i R_i \right)_B + m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K - \\ & - m_X \left[\left(\sum_i R_i \right)_A + \left(\sum_i R_i \right)_B - \left(\sum_i R_i \right)_C - \left(\sum_i R_i \right)_D \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку $m_A \left(\sum_i R_i \right)_A + m_B \left(\sum_i R_i \right)_B + m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K = V_0 \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$, из соотношения (6) имеем

$$V \frac{n^2-1}{n^2+2} = V_0 \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} + m_X \Delta \left(\sum_i R_i \right), \quad (7)$$

где V_0 и n_0 – общий объем и показатель преломления исходной реакционной смеси, $\Delta \left(\sum_i R_i \right) = \left(\sum_i R_i \right)_C + \left(\sum_i R_i \right)_D - \left(\sum_i R_i \right)_A - \left(\sum_i R_i \right)_B$. Иными словами,

$\Delta \left(\sum_i R_i \right)$ – разность молекулярных рефракций конечных и исходных веществ.

Чтобы вывести зависимость концентрации реагирующих веществ от показателя преломления n , рассмотрим ряд возможных случаев.

1. Объем реакционной смеси в ходе реакции не меняется. Это условие соответ-

ствует равенству $V=V_0$. Тогда из соотношения (7) следует

$$V_0 \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \right) = m_X \Delta \left(\sum_i R_i \right) \quad (8)$$

Далее запишем

$$x = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \right) / \Delta \left(\sum_i R_i \right), \quad (9)$$

где x – мольная объемная концентрация продуктов реакции. Учитывая, что в ходе реакций показатель преломления изменяется очень мало, проведем линеаризацию по малому параметру

$$n = n_0 + \Delta n \quad (10)$$

Подставляя выражение (10) в соотношение $(n^2-1)/(n^2+2)$ и пренебрегая членами второго порядка малости, получим

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{n_0^2+2\Delta nn_0-1}{n_0^2+2\Delta nn_0+2} \quad (11)$$

Учитывая малость величины Δn , после дальнейших преобразований имеем

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \approx \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} + \frac{6n_0}{(n_0^2+2)^2} \Delta n \quad (12)$$

Тогда

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \approx \frac{6n_0}{(n_0^2+2)^2} (n - n_0) \quad (13)$$

Заменяя числитель выражения (9) на соотношение (13), получаем

$$x = \frac{\frac{6n_0}{(n_0^2+2)^2} (n - n_0)}{\Delta \sum_i R_i} \quad (14)$$

Опыты по исследованию кинетики химических превращений рефрактометрическим методом целесообразно проводить в ячейке интерферометра, позволяющего с большой точностью измерять разность показателей преломления между раствором сравнения и реакционной смесью. В качестве раствора сравнения необходимо взять жидкость, в которой никаких химических превращений не происходит и показатель преломления которой близко к показателю преломления исходной реакционной смеси.

Современные интерферометры (например, ЛИР-4) позволяют измерять разность показателей преломления в диапазоне от 0,00005 до 0,0005. Согласно принципу работы интерферометра, показатель преломления анализируемой реакционной смеси определяется из соотношения

$$n = \lambda \Delta h / L + n_0^*, \quad (15)$$

где n_0^* – показатель преломления раствора сравнения, L – длина кюветы, Δh – величина смещения интерференционной картины (в единицах прибора), причем $\Delta h = h - h_0$, где h – показатель шкалы прибора, h_0 – «нуль кюветы», т. е. такое показание шкалы, при котором в обеих кюветах находится одинаковый раствор.

Из выражения (15) следует, что показатель преломления n_0 исходной реакционной смеси равен

$$n_0 = \frac{\lambda \Delta h_0}{L} + n_0^* \quad (16)$$

где $\Delta h_0 = h_0' - h_0$, h_0' – показание шкалы интерферометра для исходной реакционной смеси при времени $t=0$ ¹.

Учитывая соотношения (15) и (16), находим

$$n - n_0 = (\lambda \Delta h / L + n_0^*) - (\lambda \Delta h_0 / L + n_0^*) = \frac{\lambda}{L} (\Delta h - \Delta h_0), \quad (17)$$

или

$$n - n_0 = \frac{\lambda}{L} (h - h_0')$$

¹ Поскольку интерференционная картина устанавливается не сразу, а через некоторое время после помещения раствора в кювету, величину h_0' практически приходится определять экстраполяцией зависимости h от t к $t \rightarrow 0$.

Подстановка выражения (17) в формулу (14) дает

$$x = \frac{\frac{\lambda}{L} (h-h_0') F}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)}, \quad (18)$$

где

$$F = \frac{6n_0}{(n_0^2+2)^2}. \quad (19)$$

Показатель преломления исходной реакционной смеси рассчитывается по формуле (16), необходимое для расчета значение n_0^* определяется на рефрактометре независимо. Если реакция проходит достаточно медленно, величину n_0 также можно определить на рефрактометре.

Уравнение (18) связывает объемную мольную концентрацию реагирующих веществ x с показателем шкалы интерферометра h . В формуле (18) концентрация выражена в моль/см³, чтобы выразить ее в моль/л, полученное значение x надо умножить на 10³.

Уравнение (18) справедливо тогда, когда объем реакционной смеси в ходе реакции не меняется.

2. Объем реакционной смеси в ходе реакции изменяется. В этом случае соотношение (7) преобразуется к виду

$$m_x = \frac{V \frac{n^2-1}{n^2+2} - V_0 \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (20)$$

После дальнейших преобразований получаем

$$x = \frac{m_x}{V_0} = \frac{(V/V_0) \frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (21)$$

Учитывая соотношения (12) и (19), имеем

$$x = \frac{(V/V_0) \left[\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} + F\Delta n \right] - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (22)$$

или

$$x = \frac{\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} (V/V_0-1) + F\Delta n V/V_0}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (23)$$

Наконец, заменяя Δn на $\lambda/L(h-h_0')$ согласно выражению (17), получаем

$$x = \frac{\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} (V/V_0-1) + F \frac{\lambda}{L} (h-h_0') V/V_0}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (24)$$

Если мы хотим выразить величину x через удельные объемы реакционной смеси, то, используя соотношения

$$v = V/g, \quad v_0 = V_0/g_0, \quad (25)$$

где v_0 и v – удельные объемы исходной реакционной смеси и реакционной смеси в ходе процесса соответственно, g_0 и g – то же для массы реагирующих веществ, вы-

ражение (24) перепишем в виде

$$x = \frac{\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (vg/v_0 g_0 - 1) + F \frac{\lambda}{L} (h - h_0') \frac{vg}{v_0 g_0}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (26)$$

Рассмотрим ряд частных случаев.

а. Реакция проходит без выделения летучих продуктов. Это соответствует условию $g = g_0$. Тогда из соотношения (26) получим

$$x = \frac{\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (v/v_0 - 1) + F \frac{\lambda}{L} (h - h_0') \frac{v}{v_0}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (27)$$

б. Реакция проходит с выделением лёгкого продукта. Выберем в качестве лёгкого продукта вещество D. Тогда

$$V_0 = g_0 v_0; \quad V = gv = v(g_0 - m_D M_D), \quad (28)$$

где M_D — молекулярная масса лёгкого продукта D. Следовательно, из соотношения (21) получаем

$$x = \frac{\frac{v(g_0 - m_D M_D)}{V_0} \left[\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + F \Delta n \right] - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (29)$$

Преобразуя соотношение (29), имеем

$$x \Delta \left(\sum_i R_i \right) = \frac{v}{v_0} \left[\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + F \Delta n \right] - v M_D \left[\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + F \Delta n \right] - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \quad (30)$$

Отсюда

$$x = \frac{\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \left(\frac{v}{v_0} - 1 \right) + F \Delta n}{\Delta \left(\sum_i R_i \right) + v M_D \left[\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + F \Delta n \right]} \quad (31)$$

Учитывая, что

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \gg F \Delta n, \quad (32)$$

окончательно получаем

$$x = \frac{\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \left(\frac{v}{v_0} - 1 \right) + F \Delta n}{\Delta \left(\sum_i R_i \right) + v M_D \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}} \quad (33)$$

Случай б может иметь три варианта. В первом, наиболее общем варианте, при выделении лёгкого продукта меняется как общий объем реакционной смеси, так и удельный объем. Тогда величина x рассчитывается по соотношению (33), либо по общему уравнению (24) с учетом того, что

$$\Delta \left(\sum_i R_i \right) = \left(\sum_i R_i \right)_C - \left(\sum_i R_i \right)_A - \left(\sum_i R_i \right)_B \quad (34)$$

Во втором варианте происходит изменение общего объема реакционной смеси за счет выделения лёгкого продукта без изменения удельных объемов. Это соответствует условию

$$v = v_0 \quad \text{и} \quad \frac{V}{V_0} = \frac{g}{g_0} = \frac{g_0 - m_D M_D}{g_0} = 1 - \frac{m_D M_D}{g_0}$$

Подставляя полученное выражение в соотношение (24), имеем

$$x = \frac{-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{m_X M_D}{g_0} + F \frac{\lambda}{L} (h-h_0') \left(1 - \frac{m_X M_D}{g_0} \right)}{\Delta \left(\sum_i R_i \right)} \quad (35)$$

Учитывая, что $g_0 = V_0/v_0$, а $m_X/V_0 = x$ из выражения (35) получаем

$$x = \frac{F \frac{\lambda}{L} (h-h_0')}{\Delta \left(\sum_i R_i \right) + v_0 M_D \left[(n_0^2-1)/(n_0^2+2) + F \frac{\lambda}{L} (h-h_0') \right]} \quad (36)$$

Таблица 1

Поскольку выполняется условие (32)

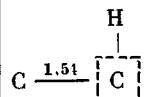
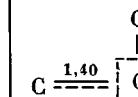
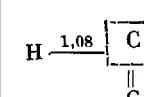
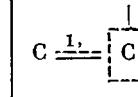
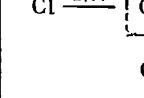
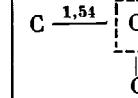
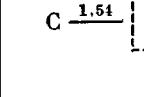
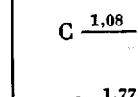
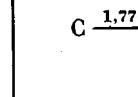
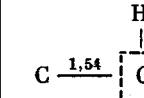
$$x = \frac{F \frac{\lambda}{L} (h-h_0')}{\Delta \left(\sum_i R_i \right) + v_0 M_D \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}} \quad (37)$$

В третьем варианте происходит изменение удельного объема без изменения общего объема системы (за счет выделения летучего продукта). Тогда величина x описывается формулой (18).

Полученные нами соотношения (18), (22), (27), (33), (37) позволяют оценить влияние изменения объема (или удельного объема) реакционной смеси на величину степени превращения x , определяемую рефрактометрическим методом.

На рис. 1 в качестве примера показана зависимость x , вычисленная по формуле (33) при различных отношениях v/v_0 . Из рисунка видно, что даже очень небольшое

Ван-дер-ваальсовы объемы ряда атомов

Атом, №	Атом, объем которого вычисляется	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом, №	Атом, объем которого вычисляется	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$
1		13,1	6		8,4
2		13,1	7		12,7
3		10,0	8		5,9
4		7,1	9		2,0
			10		19,85
5		9,0			

изменение удельного объема системы приводит к заметному изменению величины x . Следовательно, упрощающее предположение о том, что изменением объема системы в ходе реакции можно пренебречь, может привести к серьезным ошибкам в определении x . Между тем такие небольшие изменения объема измерить практически очень трудно, а иногда и невозможно. Поэтому рассмотрим возможный способ оценки изменения объема в ходе реакции расчетным путем.

Общий объем системы запишем в виде

$$V = (m_A - m_X) V_A + (m_B - m_X) V_B + m_X V_C + m_X V_D + m_S V_S + m_K V_K, \quad (38)$$

как это сделано в соотношении (5). В случае аморфных полимеров мольный объем вычисляется из соотношения

$$V = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{K_{cp}}, \quad (39)$$

где N_A — число Авогадро, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена,

складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов ΔV_i отдельных атомов, входящих в это звено, K_{cp} — средний коэффициент молекулярной упаковки, равный 0,681 для аморфных полимеров [2].

Мольные объемы жидкостей, входящие в выражение (38), не требуют специального расчета, так как имеются в справочниках.

Вычисление общего объема по формуле (38) предполагает его линейную зависимость от состава. Тогда можно записать

$$V = V_0 + y m_X, \quad (40)$$

где

$$y = \frac{V_K - V_0}{m_K} \quad (41)$$

(m_K и V_K — соответственно число молей образующихся продуктов и объем реакционной смеси при 100%-ной конверсии).

Подставляя соотношения (40) и (41) в выражение (7), получаем

$$x = \frac{m_X}{V_0} = \frac{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}}{\Delta \left(\sum_i R_i \right) - y \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}} \quad (42)$$

Заменяя числитель выражения (42) на $\frac{\lambda}{L} (h - h_0') F$,

как это сделано выше, а знаменатель $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ на $\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$, получаем

$$x = \frac{\frac{\lambda}{L} (h - h_0') F}{\Delta \left(\sum_i R_i \right) - y \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}} \quad (43)$$

В данной работе нами изучалась рефрактометрическим методом кинетика взаимодействия в растворе двух полимеров: поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ, полимер А) и ПС (полимер В) в присутствии катализатора $AlCl_3$. Такое взаимодействие приводит к получению полимерных систем, составленных из разнородных макромолекул, химически связанных между собой [3]. Реакция протекает по схеме

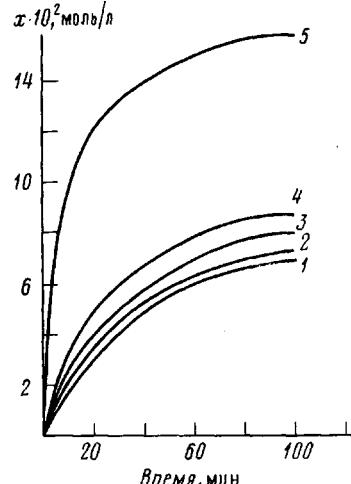
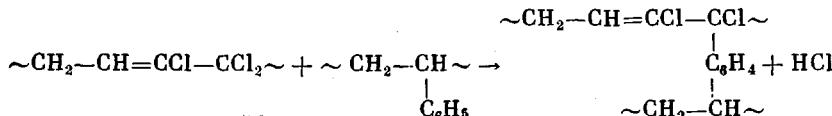


Рис. 1. Теоретическая зависимость степени превращения x от времени при $v/v_0 = 1,00000$ (1); 1,000001 (2); 1,000005 (3); 1,000010 (4) и 1,000050 (5)

Чтобы выяснить возможность использования рефрактометрического метода для анализа кинетики такой реакции, полезно провести предварительный расчет из-

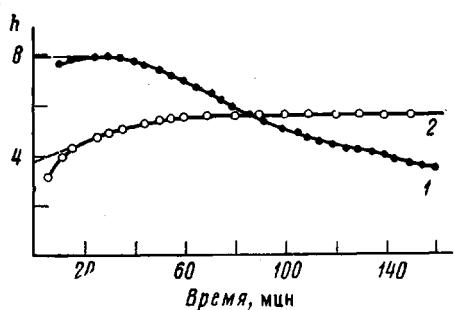


Рис. 2. Зависимость от времени показаний шкалы интерферометра в ходе реакции (1) и в холостом опыте (2). $h_0' = 7,9$ (1) и 3,8 (2)

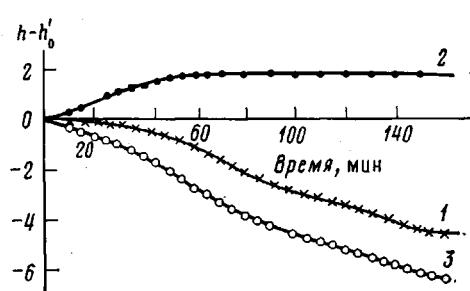


Рис. 3. Зависимость от времени $h - h_0'$: 1 — в реальном опыте, 2 — в холостом, 3 — разность, обусловленная основным процессом

менения показателя преломления исходных и конечных продуктов реакции. Это следует также проделать для выбора кюветы интерферометра. Расчет проведем по формулам

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = \frac{m_A \left(\sum_i R_i \right)_A + m_B \left(\sum_i R_i \right)_B + m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K}{m_A V_A + m_B V_B + m_S V_S + m_K V_K} \quad (44)$$

$$\frac{n_K^2-1}{n_K^2+2} = \frac{(m_A-m_K) \left(\sum_i R_i \right)_A + (m_B-m_K) \left(\sum_i R_i \right)_B + (m_K-m_K) \left(\sum_i R_i \right)_C + (m_B-m_K) V_B + m_K V_C + m_K V_D + m_S V_S + m_K V_K}{(m_A-m_K) V_A + (m_B-m_K) V_B + m_K V_C + m_K V_D + m_S V_S + m_K V_K} \quad (45)$$

$$+ m_K \left(\sum_i R_i \right)_C + m_K \left(\sum_i R_i \right)_D + m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K$$

$$(m_A-m_K) V_A + (m_B-m_K) V_B + m_K V_C + m_K V_D + m_S V_S + m_K V_K$$

где n_K — показатель преломления конечной реакционной смеси, m_K — конечная степень превращения, выраженная в молях.

В нашем случае продукт D (HCl) удаляется из сферы реакции (в конечной смеси он отсутствует), а в предельном случае $m_A=m_B=m_K$ (при условии эквимольности исходных компонентов A и B). Тогда выражение (45) принимает вид

$$\frac{n_K^2-1}{n_K^2+2} = \frac{m_A \left(\sum_i R_i \right)_C + m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K}{m_A V_0 + m_S V_S + m_K V_K} \quad (46)$$

Величина $m_S V_S + m_K V_K$ представляет собой полный объем растворителя с катализатором V_{SK} , легко измеряемый и известный заранее. Величины

$m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K$ определяются из соотношения

$$m_S \left(\sum_i R_i \right)_S + m_K \left(\sum_i R_i \right)_K = \frac{n_{SK}^2-1}{n_{SK}^2+2} V_{SK}, \quad (47)$$

где n_{SK} — показатель преломления смеси растворителя с катализатором, измеренный на рефрактометре. С учетом выражения (47) соотношение (46) перепишется в виде

$$\frac{n_K^2-1}{n_K^2+2} = \frac{m_A \left(\sum_i R_i \right)_C + V_{SK} \frac{n_{SK}^2-1}{n_{SK}^2+2}}{m_A V_C + V_{SK}}, \quad (48)$$

а соотношение (44) записывается как

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = \frac{m_A \left(\sum_i R_i \right)_A + m_B \left(\sum_i R_i \right)_B + V_{SK} \frac{n_{SK}^2 - 1}{n_{SK}^2 + 2}}{m_A V_A + m_B V_B + V_{SK}} \quad (49)$$

Расчет молекулярных рефракций проведен на основании табличных данных Эйзенлора, приведенных в монографии [1]. В нашем случае

$$\left(\sum_i R_i \right)_A = 4 \cdot R_C + 3R_H + 3R_{Cl} + R_{\neq} = 4 \cdot 2,418 + 3 \cdot 1,100 + 3 \cdot 5,967 + 1,733 = 32,606$$

$$\left(\sum_i R_i \right)_B = 8 \cdot R_C + 8R_H + 3R_{Cl} + R_{\neq} = 8 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,100 + 3 \cdot 1,733 = 33,343$$

$$\left(\sum_i R_i \right)_C = 12R_C + 10R_H + 2R_{Cl} + 4R_{\neq} = 12 \cdot 2,418 + 10 \cdot 1,100 + 2 \cdot 5,965 + 4 \cdot 1,733 = 58,878$$

Необходимые для расчета инкременты ван-дер-ваальсовых объемов взяты из табл. 1, составленной по данным [2].

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_A &= \Delta V_{C,1} + \Delta V_{C,2} + \Delta V_{C,3} + \Delta V_{C,4} + 3\Delta V_{H,9} + 3\Delta V_{Cl,10} = \\ &= 13,1 + 13,1 + 10 + 7,1 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 19,85 = 108,85 \text{ A}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_B &= \Delta V_{C,4} + \Delta V_{C,5} + \Delta V_{C,6} + 5\Delta V_{C,7} + 8\Delta V_{H,9} = \\ &= 13,1 + 8,7 + 8,4 + 5 \cdot 12,7 + 8 \cdot 2 = 109,7 \text{ A}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_C &= 2\Delta V_{C,2} + \Delta V_{C,3} + \Delta V_{C,5} + 2\Delta V_{C,6} + 4\Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,8} + 10\Delta V_{H,9} + 2\Delta V_{Cl,10} = \\ &= 2 \cdot 13,1 + 13,1 + 10 + 8,7 + 2 \cdot 8,4 + 4 \cdot 12,7 + 5,9 + 10 \cdot 2 + 2 \cdot 19,85 = 191,2 \text{ A}^3 \end{aligned}$$

Как показали проведенные ранее исследования [2, 4], коэффициент молекулярной упаковки K для ПС и ПТХБ равен 0,674, тогда мольный объем вещества А V_A , согласно выражению (39), составляет

$$V_A = \frac{0,6023 \cdot 108,85}{0,674} = 97,27 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$V_B = \frac{0,6023 \cdot 109,7}{0,674} = 98,03 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Для расчета мольного объема V_C продукта взаимодействия можно принять то же значение коэффициента молекулярной упаковки, что и для исходных продуктов, но для повышения точности расчета лучше определить его независимым путем. Проведенные нами эксперименты показали, что продукт взаимодействия имеет меньшее значение K , чем для исходных полимеров. Так, например, если степень превращения $x=6,74 \cdot 10^{-3}$ моль/л, плотность продукта составляет 1,342 г/см³, а количество непрореагировавшего ПС 17%, то

$$K = \frac{1,343(108,85 + 109,7 \cdot 0,83 - 2) \cdot 0,6023}{157,5 + 104 \cdot 0,83 - 2,67} = 0,663$$

При 100%-ной конверсии можно ожидать еще меньшего коэффициента упаковки, который для предварительного расчета примем равным 0,650. Тогда

$$V_C = \frac{0,6023 \cdot 191,2}{0,650} = 177,17 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Объем растворителя вместе с катализатором, взятый нами в реакцию, составлял $V_{SK}=11$ мл. Показатель преломления смеси растворителя с катализатором $n_{SK}=1,5510$. Навески полимеров А и В были таковы, что $m_A=m_B=0,92 \cdot 10^{-3}$ моль. На основании этих данных из соотношений (48) и (49) имеем $n_0=1,5515$, $n_k=1,5513$.

Полученные нами изменения показателя преломления конечной реакционной смеси по сравнению с исходной с точностью до 1% можно измерить на интерферометре ЛИР-1 при длине кюветы 40 мм.

В качестве примера рассмотрим в деталях ход кинетических зависимостей и процедуру расчета константы скорости при концентрации полимеров $m_A=m_B=0,92 \cdot 10^{-3}$ моля в объеме 11 см^3 ($8,36 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и концентрации катализатора $0,3$ моль/моль полимера А. Расчет проводили по формуле (43). При определении экспериментальной зависимости $h-h_0'$ мы учитывали, что в холостом опыте, когда в реакционной смеси присутствует только один полимер А и AlCl_3 , также может наблюдаться выделение HCl . Поэтому мы сделали соответствующую проверку, проведя такой холостой опыт в кювете интерферометра. (Установлено, что добавление любого количества ПТХБ не изменяет количества выделившегося HCl .)

На рис. 2 приведены зависимости показаний шкалы интерферометра h от времени t в реальном (кривая 1) и холостом (кривая 2) опытах. По этим кривым определены значения h_0' (значения h при $t=0$). Для получения истинной картины изменения $h-h_0'$, вызываемой реакцией, из общего изменения $h-h_0'$, показанного на рис. 3 (кривая 1), вычитали величину $h-h_0'$ для холостого опыта (кривая 2). Получающаяся в результате зависимость изменения $h-h_0'$ от времени, вызванная ходом основного процесса, показана на том же рисунке (кривая 3). По этим данным мы проводили расчет кинетических параметров реакции.

Убывающая зависимость $h-h_0'$ от t свидетельствует об уменьшении показателя преломления реакционной массы со временем, что соответствует проведенному нами предварительному расчету.

Для расчета величины y в соотношении (41) можно поступить двояким образом. Наиболее надежный способ заключается в экспериментальном определении степени превращения (на глубокой стадии реакции) при каком-либо фиксированном времени t . Такое определение было сделано нами путем измерения количества выделившегося HCl за 170 мин реакции при концентрации реагирующих веществ А и В $8,36 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Расчет показал, что за это время в данных условиях прореагировало $x=6,74 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимера А. Подставляя это значение x в выражение (43) и используя экспериментальные данные $\lambda=5,5 \cdot 10^{-4}$ мм, $L=40$ мм, $F=0,4787$,

$$n_0=1,5530, \Delta \left(\sum_i R_i \right) = 58,878 - 32,606 - 33,343 = 7,07 \text{ см}^3/\text{моль}, \text{ получаем}$$

$$y=-4,67 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Другой подход заключается в следующем: рассчитывается объем реакционной смеси V_k за определенное время реакции на глубокой стадии превращения (последнее необходимо для повышения точности расчета). Реакционная смесь состоит из продукта реакции С, мольный объем которого обозначен V_C , непрореагировавших исходных веществ и растворителя с катализатором (V_{SK}). Проведенные нами эксперименты показали, что в реакционной смеси на глубокой стадии превращения содержится продукт взаимодействия С и непрореагировавший ПС² (не считая, разумеется, растворителя с катализатором). Тогда $V_C=M_C/d_C$, причем в анализируемом нами продукте, судя по количеству выделившегося HCl , величина $m_C=0,9149 \cdot 10^{-3}$ моля, а $M_C=157,5+104 \cdot 0,83 - 2,67=241,13$ (ММ продукта взаимодействия M_C определяется как ММ звена ПТХБ, плюс ММ звена ПС, умноженная на его прореагировавшую долю, минус ММ выделившегося HCl в пересчете на одно звено; в данном опыте прореагировало 83% ПС, а 17% ПС было экстрагировано из продукта взаимодействия).

Измеренная нами плотность продукта взаимодействия составляла $1,342 \text{ г}/\text{см}^3$, что приводит к $V_C=179,68 \text{ см}^3/\text{моль}$. Тогда $V_k=179,68 \cdot 0,92 \cdot 10^{-3} + 98,03 \cdot 0,92 \cdot 10^{-3} \cdot 0,17 + 11,0=11,18 \text{ см}^3$. Исходный объем реакционной смеси V_0 определяется из соотношения

$$V_0=V_A m_A + V_B m_B + V_{SK}$$

В данном случае $V_0=97,268 \cdot 0,92 \cdot 10^{-3} + 98,03 \cdot 0,92 \cdot 10^{-3} + 11,0=11,18 \text{ см}^3$. Исходя из значений V_k и V_0 величина y в формуле (41) равна нулю (напомним, что полученное по формуле (43) значение y составляло $-4,67$).

Необходимо проанализировать ошибки, которые могут иметь место при таком способе расчета величины y . Первая ошибка может возникнуть при экспериментальной оценке количества непрореагировавшего продукта, экстрагированного из смеси. Так, если принять, что количество непрореагированного ПС не 17, а 16%, то величина y , вычисляемая по формуле (41), составляет $-12,25$. Следовательно, ошибка в 1% приводит к резкому изменению величины y . Второй источник ошибки может заключаться в погрешности при измерении плотности продукта. Так, например, если ошибка в плотности составляет $0,002 \text{ г}/\text{см}^3$, то величина y , определяемая по формуле (41), равна $-3,15$. Наконец, при определении общего объема реакционной смеси могут наблюдаться отклонения от правила аддитивности, что приводит к неточности вычисления V_0 и V_k .

Отсюда можно сделать вывод, что для более надежной оценки величины y необходимо провести контрольный опыт по независимому определению степени превращения x (на глубокой стадии, где x измеряется со сравнительно большой точностью). После этого величину y следует рассчитать по уравнению (43), как это сделано выше.

² В «непрореагировавшем» ПС содержится 0,5–0,8% хлора, что соответствует ничтожному количеству ПТХБ, который может быть связан с ПС.

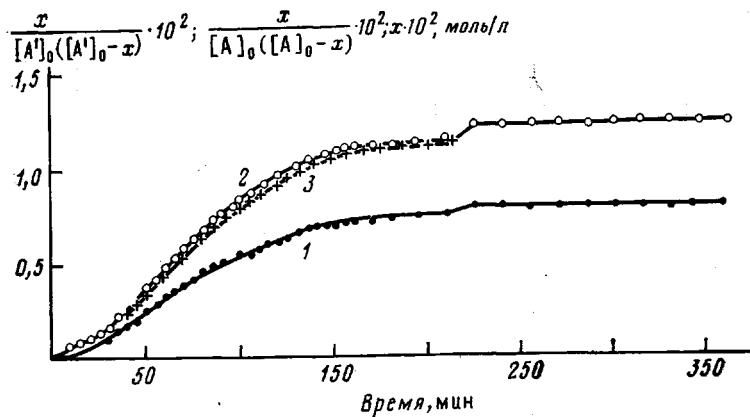


Рис. 4. Зависимость x (1), $x/[A]_0([A]_0-x)$ (2) и $x/[A']_0([A']_0-x)$ (3) от времени.
Пояснения в тексте

Проведенные нами измерения показали также, что в рассматриваемом случае $n_0=1,5530$, а $(n_0^2-1)/(n_0^2+2)=0,3200$. Величина $\Delta \left(\sum_i R_i \right)$, вычисляемая по соотношению (34), равна $\Delta \left(\sum_i R_i \right) = 58,878 - 32,606 - 33,343 = 7,07 \text{ см}^3/\text{моль}$. При длине кюветы $L=40 \text{ мм}$, длине волны $\lambda=5,5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ и $F=0,4787$ (поскольку $n_0=1,5530$) формула (43) приобретает вид

$$x = -0,118 \cdot 10^{-2} (h - h_0') \text{ моль/л} \quad (50)$$

Перейдем теперь к описанию экспериментальной кинетической зависимости. На рис. 4 в качестве примера показана зависимость степени превращения x от времени t для рассмотренных выше условий реакции (кривая 1).

Поскольку для реакции были взяты эквимольные соотношения исходных веществ А и В, то кинетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид

$$kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0-x)}, \quad (51)$$

где $[A]_0$ – исходная концентрация веществ А или В, равная $8,36 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; k – константа скорости реакции.

Экспериментальные данные в координатах реакции второго порядка представлены на том же рисунке (кривая 2), из которого следует, что кинетическая зависимость состоит из нескольких участков. Первый линейный участок имеет сравнительно небольшой наклон с константой скорости $k_1=0,5 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. На втором участке наблюдается большая формальная константа скорости реакции $k_2=0,9 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Можно предположить, что на первой стадии процесса происходит «специление» молекулярных клубков ПС и ПТХБ при их активном соударении; на этой стадии степень превращения, естественно, невелика. На второй стадии реакции, по-видимому, идет в пределах связанных макромолекулярных клубков, где скорость процесса может быть существенно выше. На третьей стадии реакция замедляется и проходит с очень малой скоростью.

Если рассматривать процесс с таких позиций, т. е. считать его проходящим через отдельные последовательные стадии, то следует иметь в виду, что к концу первой стадии (30 мин) концентрация исходных веществ будет отличаться от $[A]_0$. Обозначим эту концентрацию $[A]_0'$ и определим ее как $[A]_0'=[A]_0-x_{30}$, где x_{30} – степень превращения за 30 мин. Кинетические данные в координатах реакции второго порядка на второй стадии процесса, определенные по формуле

$$k_2't = \frac{x}{[A]_0'([A]_0'-x)},$$

представлены на рис. 4 (кривая 3). Ввиду малой степени превращения на первой стадии расчет приводит к величине $k_2=0,9 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, т. е. учет новой исходной концентрации $[A]_0'$ практически не вносит в расчет никакой поправки.

Исследование продуктов взаимодействия ПС с ПТХБ, выделенных на разных стадиях реакции (через 30, 170 и 270 мин от начала реакции), показало, что они

Таблица 2

Выход и вязкость продуктов взаимодействия ПТХБ с ПС на разных стадиях реакции

Время, мин	Общий выход, * %	ПС **, %	Выход фракций, *** %			[η], дл/г	
			A *	B *	C *	A *	B *
30	91	20	100	—	—	0,94	—
170	93	17	56	44	—	0,50	2,42
270	88	15	30	58	12	1,37	1,75
360	95	13	30	54	16	0,95	1,25

* В расчете на сумму взятых в реакцию полимеров.

** В расчете на взятый в реакцию ПС.

*** В расчете на суммарный продукт реакции, отмытый от непрореагировавшего ПС.

отличаются по растворимости. Продукт, выделенный на первой стадии реакции (через 30 мин), растворим в тех же растворителях, что и исходные полимеры, но не является их механической смесью, так как экстракция серным эфиром позволяет выделить из него лишь 20% взятого в реакцию ПС (табл. 2), остальной ПС связан с ПТХБ. Обозначим этот продукт как фракцию А*.

Продукт, выделенный на второй стадии реакции (через 170 мин), содержит 56% фракции А* и 44% фракции В*, которая нерастворима в CCl_4 и отделяется от фракции А* экстракцией этим растворителем. Кроме CCl_4 эта фракция легко растворяется во всех растворителях, подходящих для фракции А* и исходных полимеров.

Продукт, выделенный на третьей стадии реакции (через 270 мин), кроме фракций А* и В* содержит нерастворимый, но плавкий продукт (фракция С*), который отделяется от остальных фракций экстракцией хлороформом. Выход нерастворимого продукта увеличивается со временем.

Проведенные нами опыты показали, что ММ продукта реакции формируется уже на начальном этапе реакции и затем изменяется мало, что согласуется с представлением о «сцеплении» молекулярных клубков полимеров на первом этапе реакции.

Таким образом, учет изменения объема реакционной системы в процессе превращения позволил разработать надежный рефрактометрический метод анализа кинетики химических превращений полимеров в растворе. Этот метод оказался полезным при изучении реакции взаимодействия двух типов макромолекул и позволил идентифицировать различные стадии процесса. Естественно, что метод будет полезен и для анализа кинетики других химических превращений макромолекул в растворах и расплавах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе Б. Ф. Редфрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974, с. 71.
2. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
3. Коршак В. В., Аскадский А. А., Войницева И. И., Мустафаева Б. Б., Супрун А. П., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1002.
4. Аскадский А. А., Супрун А. П., Войницева И. И., Соболева Т. А., Громова Е. А., Ко-марова Л. И., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 633.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
17.VII.1984

REFRACTOMETRY METHOD OF ANALYSIS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF MACROMOLECULES IN SOLUTION

Askadskii A. A., Vointseva I. I., Mustafaeva B. B.,
Kazantseva V. V., Slonimskii G. L.

Summary

The refractometry method of analysis of chemical interactions of macromolecules in solution has been worked out. The calculation formulae for the determination of the degree of transformation from experimental data obtained by measuring of refraction index of reaction mixture with the aid of precessional interferometer were derived. The proposed method was experimentally checked for the interaction of polystyrene with polytrichlorobutadiene in nitrobenzene solution in the presence of aluminium chloride. The existence of several stages of the reaction was revealed, and the possibility to calculate the kinetic parameters of the process on each stage was shown.