

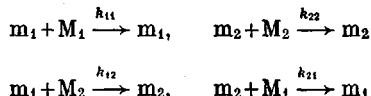
УДК 541.64:542.952

## НОВЫЕ КРИТЕРИИ СКЛОННОСТИ МОНОМЕРОВ К ЧЕРЕДОВАНИЮ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Дургарян А. А., Аракелян Р. Г., Дургарян Н. А.

До сих пор в качестве критерия склонности мономеров к чередованию при сополимеризации использовали произведение  $r_1 r_2$ , однако этот критерий имеет недостатки. В настоящей работе предложены другие критерии, характеризующие тенденцию мономеров к чередованию. В качестве исходных величин использованы вероятности реакции роста цепи и критерии, выражающие распределение мономерных единиц в сополимере. Для характеристики склонности мономеров к чередованию при сополимеризации определяется, насколько распределение мономерных единиц в сополимере данного состава отличается от распределения для случая идеальной сополимеризации при сополимеризации данной пары мономеров. Сравнением новых критериев со старым, показано преимущество новых.

Если реакционноспособность активных центров определяется только структурой концевой единицы, то реакции роста цепи при сополимеризации двух мономеров выражаются следующей схемой:



Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера [1]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (1)$$

где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ;  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  – константы сополимеризации.

Если относительные активности мономеров не зависят от структуры концевой мономерной единицы активного центра, тогда  $r_1 = 1/r_2$  и  $r_1 r_2 = 1$  (идеальная сополимеризация). Следовательно, во всех случаях, когда  $r_1 r_2 \neq 1$ , относительные активности мономеров зависят от природы активного центра, с которым они реагируют. Если  $r_1 r_2 > 1$ , тогда каждый мономер активен при реакции с собственным активным центром, т. е. имеется по сравнению с идеальной сополимеризацией, тенденция образования более блочного сополимера. Если  $r_1 r_2 < 1$ , тогда мономеры имеют тенденцию к чередованию, т. е. каждый из мономеров активнее другого, при реакции с чужим активным центром, максимум чередования мономеров наблюдается в тех случаях, когда  $r_1 r_2 = 0$  [1].

Таким образом, до сих пор в качестве критерия склонности мономеров к чередованию в сополимере использовали произведение  $r_1 r_2$  [2]. Однако этот критерий имеет некоторые недостатки.

1. В тех случаях, когда одна из констант сополимеризации ( $r_1$  или  $r_2$ ) равна нулю, невозможно дифференцировать склонность мономеров к чередованию, так как независимо от значения другой константы сополимеризации произведение  $r_1 r_2 = 0$ , т. е. максимум склонности мономеров к чередованию получается даже в том случае, когда один из мономеров очень активен, а другой настолько пассивен, что не может присоединяться к собственному активному центру.

2. Применение в качестве критерия склонности мономеров к чередованию произведения  $r_1 r_2$  не дает возможности охарактеризовать поведение мономеров при реакции с отдельными активными центрами, т. е. охарактеризовать тенденцию мономеров к чередованию при реакции с каждым активным центром.

В настоящей работе предложены другие критерии, характеризующие тенденцию мономеров к чередованию.

Вероятности реакций данного активного центра с каждым из мономеров при определенной их концентрации являются величинами, опреде-

ляющими относительные скорости реакции данного активного центра с мономерами.

Если вероятность реакции мономера  $M_1$  с активным центром  $m_1$ , образованным из мономера  $M_1$ , обозначим  $P_{11}$ , а вероятность реакции этого же активного центра с мономером  $M_2$  —  $P_{12}$  тогда [3]

$$P_{11} = \frac{r_1 s}{r_1 s + 1} \quad (2)$$

$$P_{12} = \frac{1}{r_1 s + 1}, \quad (3)$$

где  $s = [M_1]/[M_2]$ .

Аналогично получаем

$$P_{22} = \frac{r_2 s}{r_2 + s} \quad (4)$$

$$P_{21} = \frac{s}{r_2 + s} \quad (5)$$

Чем больше значения  $P_{12}$  и  $P_{21}$ , тем больше чередование мономерных звеньев в сополимере данного состава. Однако для количественной характеристики склонности мономеров к чередованию необходим стандарт для сравнения. В качестве такого можно выбрать распределение при идеальной сополимеризации, т. е. необходимо определить, насколько при сополимеризации данной пары мономеров распределение мономерных единиц в сополимере данного состава отличается от распределения для случая идеальной сополимеризации. При идеальной сополимеризации  $r_1=r_2=1$  или  $r_1 r_2=1$ . В первом случае

$$d[M_1]/d[M_2] = s_i \quad (6)$$

и  $(P_{12}^0 + P_{21}^0)/2 = 0.5$ , поэтому в качестве одного из критерии можно использовать разность вероятностей для изучаемой и идеальной полимеризации  $(P_{12} + P_{21})/2 - 0.5 = d$ . Чем больше  $d$ , тем больше тенденция мономеров к чередованию. Когда  $d < 0$ , тогда мономеры имеют тенденцию образовать блочный сополимер.

Посредством критерия  $d$  можно характеризовать склонность пары мономеров к чередованию и дифференцировать те пары, у которых  $r_1$  или  $r_2$  равны нулю. Однако оценить поведение мономеров относительно двух активных центров по  $d$  невозможно. Это можно сделать путем сравнения значения  $P_{12}$  и  $P_{21}$  с соответствующими значениями  $P_{12}^0$  и  $P_{21}^0$  для идеальной сополимеризации, когда образуются сополимеры одинакового состава. Таким образом, когда  $s=1$ , рассчитывают по уравнениям (3) и (5) значения  $P_{12}$  и  $P_{21}$  для данной пары мономеров при заданных  $r_1$  и  $r_2$ . При  $s=1$  по уравнению (1) рассчитано отношение  $d[M_1]/d[M_2]$ , которое согласно уравнению (6) равно  $s_i$ , т. е. сополимер состава  $d[M_1]/d[M_2]$  образуется при сополимеризации мономерной смеси с таким же отношением концентрации мономеров, когда  $r_1=r_2=1$ . Следовательно, согласно уравнениям (3) и (5),  $P_{12}^0 = 1/(s_i + 1)$ ,  $P_{21}^0 = s_i/(s_i + 1)$ .

Таким образом, тенденцию мономеров к чередованию при реакции с активным центром, образованным из мономера  $M_1$ , можно охарактеризовать разностью  $P_{12} - P_{12}^0 = d_{12}$ . В случае активного центра  $M_2$   $P_{21} - P_{21}^0 = d_{21}$ . Чем больше значения  $d_{12}$  и  $d_{21}$ , тем сильнее выражена склонность мономеров к чередованию при реакции мономеров с данным активным центром. Если  $d_{12}$  или  $d_{21}$  равны нулю, это означает, что имеем идеальный случай. Когда  $d_{12}$  или  $d_{21}$  меньше нуля, тогда мономеры имеют тенденцию образовать блок-сополимер.

Для сравнения вычислены значения произведения  $r_1 r_2$ ,  $d$ ,  $d_{12}$  и  $d_{21}$ , а также приведены значения  $e$  из схемы  $Q-e$  для нескольких пар мономеров, где  $e$  характеризует величину относительного заряда мономера и его активного центра. Значения  $e$  приведены как критерий полярности мономеров, так как известно, что чем больше абсолютная величина разности значений  $e$  для сополимеризующихся мономеров, тем больше раз-

Таблица 1

Эффект чередования мономеров при сополимеризации стирола ( $M_1$ ,  $e = -0,8$ ) с некоторыми мономерами

Мономер ( $M_2$ )	$e$	$r_1$	$r_2$	$r_1r_2$	$d$	$d_{12}$	$d_{21}$	$\frac{d_{12}}{P_{12}}$
Изобутилвиниловый эфир	-1,77	50	0,01	0,5	0,01	0,00	0,01	0,01
Бутадиен-1,3	-1,05	0,23	1,48	0,34	0,11	0,14	0,07	0,18
Винилацетат	-0,22	55	0,01	0,55	0,00	0,00	0,01	0,01
Винилхлорид	0,2	17	0,02	0,34	0,02	0,00	0,03	0,06
Винилиденхлорид	0,36	2	0,14	0,28	0,11	0,06	0,15	0,17
Метилметакрилат	0,40	0,48	0,46	0,22	0,18	0,18	0,18	0,26
Метилакрилат	0,60	0,7	0,15	0,11	0,23	0,19	0,27	0,31
Метилвинилкетон	0,68	0,29	0,35	0,10	0,26	0,27	0,25	0,34
Акрилонитрил	1,20	0,40	0,04	0,016	0,34	0,28	0,39	0,40
Диэтилфумарат	1,25	0,301	0,069	0,021	0,35	0,32	0,38	0,41
Малеиновый ангидрид	2,25	0,02	0	0	0,49	0,48	0,50	0,50

Таблица 2

Эффект чередования мономеров при сополимеризации акрилонитрила ( $M_1$ ,  $e = 1,2$ ) с некоторыми мономерами

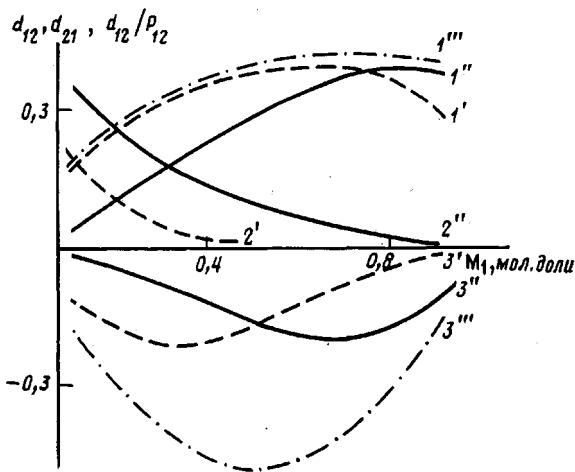
Мономер ( $M_2$ )	$e$	$r_1$	$r_2$	$r_1r_2$	$d$	$d_{12}$	$d_{21}$	$\frac{d_{12}}{P_{12}}$
Трет-бутилвиниловый эфир	-1,58	0,14	0,0032	0,0004	0,44	0,42	0,47	0,47
Бутадиен-1,3	-1,05	0,02	0,3	0,006	0,38	0,42	0,33	0,43
Стирол	-0,8	0,04	0,40	0,016	0,34	0,39	0,28	0,39
Винилацетат	-0,22	4,25	0,061	0,26	0,06	0,02	0,11	
	-0,22	6,0	0,02	0,12	0,06	0,01	0,11	
Винилхлорид	0,20	2,7	0,04	0,11	0,12	0,05	0,18	0,19
Винилиденхлорид	0,40	0,15	1,224	0,18	0,16	0,21	0,11	0,24
MMA	0,36	0,91	0,37	0,34	0,12	0,10	0,15	0,20
Метилвинилкетон	0,68	0,61	1,78	1,09	-0,02	-0,01	-0,02	-0,04
Диэтилфумарат	1,25	8	0	0	0,05	0,01	0,09	0,09
Малеиновый ангидрид	2,25	6	0	0	0,06	0,01	0,11	0,09

ность полярностей и, следовательно, больше склонность мономеров к чередованию при радикальной сополимеризации (табл. 1 и 2).

Из приведенных данных видно, что когда  $r_2 \neq 0$ , тогда с уменьшением значения произведения  $r_1r_2$  увеличиваются значения новых критерииов  $d$ ,  $d_{12}$  и  $d_{21}$ , т. е. увеличивается склонность мономеров к чередованию. Таким образом, эти величины можно использовать для количественной характеристики склонности мономеров к чередованию.

При сополимеризации акрилонитрила ( $M_1$ ) (табл. 2) с малеиновым ангидридом или диэтилфумаратом  $r_2 = 0$ ; следовательно, произведение  $r_1r_2 = 0$ , и можно говорить о максимуме склонности мономеров к чередованию. Однако по новым критериям склонность мономеров к чередованию выражена очень слабо, особенно в случае диэтилфумарата. Если обратить внимание на абсолютные значения разности полярностей диэтилфумарата ( $e = 1,25$ ) и акрилонитрила ( $e = 1,2$ ), то станет ясным, почему в случае диэтилфумарата склонность к чередованию выражена слабее. Склонность к чередованию при реакции активного центра акрилонитрила с диэтилфумаратом и малеиновым ангидридом выражена слабее ( $d_{12} = 0,01$ ), чем при реакции активных центров этих же мономеров с акрилонитрилом ( $d_{21} = 0,11$ ). Однако причина этого не фактор полярности, а то, что эти мономеры практически не присоединяются к собственным активным центрам вследствие пространственных затруднений.

С этой точки зрения очень интересны данные по сополимеризации стирола ( $M_1$ ) (табл. 1) с указанными двумя мономерами. Поскольку разность полярностей большая, следовало ожидать максимальной склонности мономеров к чередованию; это и следует из всех значений новых критерийов.



Зависимость эффекта чередования ( $d_{12}$ ,  $d_{21}$  и  $d_{12}/P_{12}=d_{21}/P_{21}$ ) от состава исходной смеси при  $r_1=0,04$ ;  $r_2=0,40$  ( $1-1'''$ );  $r_1=8$ ;  $r_2=0$  ( $2'$ ,  $2''$ );  $r_1=r_2=2$  ( $3'-3'''$ ). Если  $r_1=8$ ,  $r_2=0$ , то  $d_{21}=d_{21}/P_{21}$ .  $1'-3'=d_{12}$ ;  $1''-3''=d_{21}$ ;  $1'''-3'''=d_{12}/P_{12}$

Несмотря на то что при сополимеризации стирола и акрилонитрила с диэтилфумаратом и малеиновым ангидридом произведение  $r_1r_2=0$ , по новым критериям склонность мономеров к чередованию выражена неодинаково: в случае стирола она выражена сильнее, в случае акрилонитрила слабее, что и следовало ожидать согласно значениям полярности этих мономеров.

Рассчитаны также отношения  $d_{12}/P_{12}$  и  $d_{21}/P_{21}$ , т. е. относительные изменения вероятностей  $d_{12}$  и  $d_{21}$ . Эти величины равны  $d_{12}/P_{12}=d_{21}/P_{21}$  и также определяют тенденцию мономеров к чередованию. Величины  $d$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{12}/P_{12}=d_{21}/P_{21}$  зависят от состава исходной смеси (рисунок). Когда  $r_1>1$  и  $r_2=0$  максимальная склонность мономеров к чередованию наблюдается при стремлении концентрации мономера  $M_1$  к нулю. При  $r_1=r_2>1$  и  $r_1=r_2<1$  максимум блоchности и максимум чередования наблюдается, когда концентрации мономеров равны.

Для оценки способности мономеров к чередованию можно пользоваться и критериями, выражающими распределение мономерных единиц в сополимере: «числом серий» Харвуда  $R$  [4], среднечисленной и средневесовой длиной последовательностей мономерных единиц  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере [5] и другими. Однако во всех случаях необходимо сравнить значения распределения мономерных единиц в сополимере, рассчитанные на основе указанных выше уравнений с соответствующими значениями идеальной сополимеризации, при одинаковых составах сополимеров. Сказанное проиллюстрировано для случая «числа серий» Харвуда  $R$ . По значениям констант табл. 2 использованием уравнения  $R=200/(2+r_1s+r_2/s)$  при  $s=1$  рассчитаны значения  $R$ ; значения  $R_0$  вычислены по уравнению  $R_0=200/(2+s_i+1/s_i)$  при  $r_1=r_2=1$  и по значению  $s_i$ .

Из значений  $R$  ( $R=93,3$ ;  $86,2$ ;  $82,0$ ;  $31,7$ ;  $42,2$ ;  $59,3$ ;  $61,0$ ;  $45,7$ ;  $25,0$ ;  $20,0$ ) и  $R-R_0$  ( $R-R_0=43,5$ ;  $37,0$ ;  $33,1$ ;  $3,7$ ;  $6,9$ ;  $14,3$ ;  $12,3$ ;  $-1,2$ ;  $3,1$ ;  $2,0$ ), вычисленных для мономеров табл. 2 соответственно их порядку, следует, что только разность  $R-R_0$  дает возможность более точно охарактеризовать способность мономеров к чередованию или степень отклонения блоchности сополимера данной пары мономеров от блоchности идеального сополимера при одинаковых составах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 193.
2. Сополимеризация/Под ред. Хема Д. М.: Химия, 1971, с. 65.
3. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 128.
4. Harwood H. I., Ritchey W. N. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 6, p. 601.
5. Ring W. J. Polymer Sci. B, 1963, v. 1, № 6, p. 323.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
1.II.1985

### NEW CRITERIA OF THE TENDENCY OF MONOMERS TO ALTERNATION IN COPOLYMERIZATION

Durgaryan A. A., Arakelyan R. G., Durgaryan N. A.

#### Summary

The new criteria characterizing the tendency of monomers to alternation are proposed instead of the  $r_1r_2$  parameter. The probabilities of chain propagation and characteristics related with monomer units distribution in the copolymer chain are used as initial values. The tendency of monomers to alternation is proposed to be characterized by deviation of monomer units distribution from the distribution corresponding to ideal copolymerization of given monomers pair. The advantage of new criteria comparing with the old one is shown.