

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Tom (B) XXIX

1987

№ 6

УДК 541(64+515):542.952

ТЕОРИЯ МЕТОДА ПРЕЭФФЕКТА ДЛЯ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ СОВМЕСТНОМ ИНИЦИРОВАНИИ И СМЕШАННОМ ОБРЫВЕ РАСТУЩИХ ЦЕПЕЙ

Суровцев Л. Г., Пестов А. К.

Существующая теория метода начальной нестационарной кинетики, получившего название метода преэффекта, предназначена для исследования радикально-цепных реакций при наиболее часто встречающемся случае — квадратичном обрыве растущих радикалов R^{\cdot} . В ряде случаев кинетический порядок реакции по инициатору значительно отличается от значения 0,5. В радикально-цепных реакциях используют также способ совместного генерирования активных центров путем термической и фотокинетической активации инициатора или мономера.

Теория метода преэффекта в условиях совместного инициирования и смешанного механизма обрыва растущих цепей не разработана. Настоящая работа ставит своей целью развитие такой теории.

Запишем условие стационарности для рассматриваемого процесса

$$v_{\text{и}} - k_o [R^{\cdot}]_c^2 - k_o' [R^{\cdot}]_c = 0, \quad (1)$$

где $v_{\text{и}} = v_{\text{т}} + v_c$, $v_{\text{т}}$ — скорость темнового инициирования; v_c — скорость светового инициирования; k_o — константа скорости «квадратичного» обрыва цепных радикалов; k_o' — константа скорости линейного обрыва цепных радикалов; $[R^{\cdot}]_c$ — стационарная концентрация цепных радикалов.

Введем понятие о вероятности квадратичного обрыва растущих цепей

$$A = k_o [R^{\cdot}]^2 / v_{\text{и}} \quad (2)$$

Для экспериментального определения параметра A необходимо проведение двух опытов в условиях стационарно протекающего процесса при двух различных скоростях светового инициирования v_c и постоянном значении $v_{\text{т}}$. Запишем условия стационарности для этих случаев, обозначив индексами 1 и 2 принадлежность к первому и второму опытам

$$v_{\text{и}1} - k_o [R^{\cdot}]_{c1}^2 - k_o' [R^{\cdot}]_{c1} = 0 \quad (3)$$

$$v_{\text{и}2} - k_o [R^{\cdot}]_{c2}^2 - k_o' [R^{\cdot}]_{c2} = 0 \quad (4)$$

Обозначим отношение скоростей инициирования в этих двух опытах

$$\alpha = v_{\text{и}2} / v_{\text{и}1},$$

а отношение концентраций радикалов

$$\chi = [R^{\cdot}]_{c2} / [R^{\cdot}]_{c1}.$$

Решая совместно уравнения (3) и (4), получим

$$k_o [R^{\cdot}]_{c1}^2 / v_{\text{и}1} = A_1 = \frac{\chi - \alpha}{(\chi - \chi^2)} \quad (5)$$

Скорость изменения концентрации макрорадикалов во время преэффекта описывается

$$d[R^\cdot]/dt = v_u - k_o [R^\cdot]^2 - k_o' [R^\cdot] \quad (6)$$

С учетом уравнений (1) и (2) запишем уравнение (6) в виде

$$d[R^\cdot]/dt = -k_o \left[[R^\cdot]^2 + [R^\cdot]_o \left(\frac{1}{A} - 1 \right) [R^\cdot] - \frac{[R^\cdot]_c^2}{A} \right] \quad (7)$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до t и от $[R^\cdot]_o$ до $[R^\cdot]$ (t — время от момента начала освещения, $[R^\cdot]_o$ — концентрация цепных радикалов, соответствующая темновому инициированию) получим

$$t = -\frac{\tau}{1+A} \ln \left[\frac{(z-1)\left(y+\frac{1}{A}\right)}{\left(z+\frac{1}{A}\right)(y-1)} \right], \quad (8)$$

где τ — время жизни макрорадикалов, равное $[R^\cdot]_c/v_u$; $z = [R^\cdot]/[R^\cdot]_o$; $y = [R^\cdot]_o/[R^\cdot]_c$. Из уравнения (8) можно найти выражение для текущей концентрации радикалов

$$[R^\cdot] = [R^\cdot]_c \frac{Ay + 1 + cy - c}{Ay + 1 - cy(y-1)}, \quad (9)$$

где $c = \exp \left[-\frac{t}{\tau} (1+A) \right]$.

Уравнение (9) является основным выражением для определения концентрации растущих радикалов в условиях преэффекта для смешанного обрыва растущих цепей при их совместном инициировании.

Если отсутствует темновая реакция генерирования первичных радикалов, то в этом случае параметр $y=0$, а выражение для концентрации цепных радикалов запишется следующим образом:

$$[R^\cdot] = [R^\cdot]_c \left(\frac{1-c}{1+cA} \right) \quad (10)$$

Если макрорадикалы гибнут исключительно в результате мономолекулярного обрыва, то в этом случае вероятность квадратичного обрыва A равна нулю, и уравнение (10) примет известный вид

$$[R^\cdot] = [R^\cdot]_c \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right]$$

В отсутствие темнового инициирования, но в условиях лишь бимолекулярного обрыва цепных радикалов вероятность квадратичного обрыва A равна единице, и уравнение (10) будет иметь широко известный [1] вид

$$[R^\cdot] = [R^\cdot]_c \operatorname{th} \frac{t}{\tau}.$$

Таким образом, уравнение (9) пригодно для определения концентрации растущих цепей в условиях преэффекта при часто линейном и квадратичном, а также смешанном ($0 < A < 1$) типе обрыва как при моно-, так и при совместном инициировании цепей.

Определим количество непрореагировавшего мономера за нестационарный период (полный преэффект)

$$\Delta[M] = k_p [M] \int_0^\infty ([R^\cdot]_c - [R^\cdot]) dt \quad (11)$$

После подстановки значения dt из уравнения (7) в уравнение (11) получим следующее выражение:

$$\Delta[M] = \frac{k_p[M]}{k_o} \int_{[R^*]_o}^{[R^*]_{c1}} \frac{([R^*] - [R^*]_c) d[R^*]}{[R^*]_o [R^*]^2 + [R^*]_c \left(\frac{1}{A} - 1 \right) [R^*] - \frac{[R^*]_c^2}{A}} \quad (12)$$

После интегрирования (12) запишем

$$\Delta[M] = \frac{k_p[M]}{k_o} \ln \frac{A+1}{Ay+1} \quad (13)$$

В отсутствие темнового инициирования ($y=0$) уравнение (13) обращается в выражение (14)

$$\Delta[M] = \frac{k_p[M]}{k_o} \ln(A+1) \quad (14)$$

Если вероятность квадратичного обрыва $A=1$, то из уравнения (13) получается известное [1] выражение

$$\Delta[M] = \frac{k_p[M]}{k_o} \ln \frac{2}{y+1}$$

В случае если $A=0$ (только линейный обрыв), уравнение (13) несмотря на свою кажущуюся неопределенность, вполне решаемо при условии любой степени приближения вида $A \rightarrow 0$.

Уравнение (13) позволяет определять k_p/k_o при известном значении величины A . Использование уравнения (5) для определения A связано с дополнительным нахождением скоростей инициирования v_{i1} и v_{i2} . Рассмотрим другой метод определения вероятности квадратичного обрыва растущих цепей A . Для этого необходима информация о величинах двух полных преэффектов $\Delta[M]_1$ и $\Delta[M]_2$, а также двух значений скорости радикально-цепной реакции v , равной $k_p[M][R^*]$, условия стационарности которых даны уравнениями (3) и (4). Отношение величин двух преэффектов записывается в виде

$$\frac{\Delta[M]_1}{\Delta[M]_2} = \left(\ln \frac{A_1+1}{A_1y+1} \right) \left(\ln \frac{A_2+1}{A_2y+1} \right)^{-1}, \quad (15)$$

где $A_2 = k_o[R^*]_{c2}^2/v_{i2}$; $y_1 = [R^*]_o/[R^*]_{c1}$; $y_2 = [R^*]_o/[R^*]_{c2}$.

Используя уравнение (5), можно выразить величину α через A

$$\alpha = \chi - A_1(\chi - \chi^2) \quad (16)$$

Соотношение A_2/A_1 записывается уравнением

$$A_2/A_1 = \chi^2/\alpha \quad (17)$$

С использованием уравнения (16), задаваясь величиной A_1 , можно найти значение величины α , затем, используя уравнение (17), находится значение A_2 , после чего из уравнения (15) определяется $\Delta[M]_1/\Delta[M]_2$ и строится график вида

$$\Delta[M]_1/\Delta[M]_2 = f(A_1) \quad (18)$$

Из зависимости (18) определяется вероятность квадратичного обрыва растущих радикалов для первой стационарной реакции A_1 . Вероятность квадратичного обрыва растущих радикалов в условиях второй стационарной реакции A_2 находится с учетом уравнений (16) и (17). В отсутствие темнового инициирования вместо уравнения (15) справедливо следующее:

$$\Delta[M]_1/\Delta[M]_2 = [\ln(A_1+1)][\ln(A_2+1)]^{-1} \quad (19)$$

Для использования уравнения (19) также необходимо учитывать уравнения (16) и (17).

Таким образом, найдя величину A_1 , а также k_p/k_o , можно определить значение величины времени жизни растущего радикала в стационарных условиях τ_1 . С учетом равенства $A_1 = k_o [R']_{c1}^2/v_{ii1}$ получим

$$\tau_1 = \frac{[R']_{c1}}{v_{ii1}} = \frac{k_p [M] A_1}{k_o v_1},$$

где v_1 — стационарная скорость радикально-цепной реакции с условиями стационарности соответствующими уравнению (3).

Для нахождения индивидуальных значений k_p и k_o необходимо знать величину v_{ii1} . Если процесс проводится в условиях монионизации, то величина эффективности инициирования f_1 находится из уравнения

$$f_1 = \frac{\alpha^2 - \chi}{\alpha^2 - \alpha}$$

Зная величину константы скорости распада инициатора k_d , с использованием уравнения $v_{ii1} = 2k_d f_1 [I]$, ($[I]$ — концентрация инициатора в первом опыте) находятся индивидуальные значения k_p и k_o .

Итак, рассмотренная теория в отличие от существующей является более полной и универсальной, включает в себя существующие представления теории преэффекта при линейном и квадратичном обрывах цепей, а также теории преэффекта при квадратичном обрыве и совместном инициировании как предельные частные случаи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бэмфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. С. 38.

Тюменский государственный
научно-исследовательский
и проектный институт природных газов

Поступила в редакцию
13.VI.1986

УДК 547.64:547.315.3

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ С ЭЛЕКТРОННОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Фомин С. М., Флерова А. Н., Булгаровская И. В.,
Возженников В. М., Заводник В. Е., Козлова Н. В.,
Герасимов Г. Н., Телешов Э. Н.

Полимеризация диацетиленовых мономеров ($R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$) приводит к образованию кристаллических полимеров с цепями сопряженных связей. Образуются структуры бутатриенового $-(C=C=C=C)_n-$ или ен-инового типа $(=C-C=C-C=)_n$ [1]. Такие полимеры обладают фотопроводимостью, величина которой зависит от природы заместителей. Особый интерес представляют полимеры с электронодонорными заместителями, в которых становится возможным фотоперенос электрона от заместителей к полимерной цепи, т. е. «внутренняя» сенсибилизированная фотопроводимость. Предполагается, что такое явление имеет место в поли-1,6-