

УДК 541(64+127+515)

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ С ДВУМЯ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ

© 2004 г. Н. Н. Творогов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 18.09.2003 г.
Принята в печать 03.12.2003 г.

Проведен кинетический анализ радикально-цепной реакции, протекающей с участием двух активных центров. В предположении о квазистационарности и независимости реакционной способности радикала от длины цепи рассмотрено одновременно влияние всех стадий сложного процесса на брутто-скорость реакции. Найдены условия реализации экстремального характера скорости процесса торможения или ускорения реакции в зависимости от природы и концентрации реагентов. Изучена зависимость значений стехиометрического коэффициента ингибиторов и порядка реакции по мономеру и инициатору от соотношения констант скорости отдельных стадий и условий протекания реакции.

При анализе кинетики простых радикально-цепных реакций полимеризации, протекающих по трехстадийному механизму, исходят из предположений о квазистационарности по концентрации активных центров и независимости реакционной способности активного центра от длины цепи, которая принимается достаточно большой. В случае реакций, протекающих по многостадийному механизму с участием двух и более радикалов, этих предположений недостаточно. Для решения прямой кинетической задачи наряду с ними используются и другие упрощения. Например, при изучении сополимеризации предполагаются равенство скоростей обмена радикалами и независимость степени реализации этого равенства от состава смеси мономеров, скоростей инициирования и обрыва цепей. При рассмотрении реакций ингибирования и передачи цепей обычно пренебрегается одной или двумя стадиями гибели радикалов. Нередко приравнивают константу скорости смешанного обрыва цепей к среднегеометрической константе скорости симметричной гибели радикалов. Если же учитывается вся совокупность реакций кинетической схемы, как это сделано при выводе уравнения Кайса [1–3], то и в данном случае для исключения из конечного уравнения концентрации радикалов предполагается адекватность понятий скорости расходования

мономера и скорости реакции роста основной цепи. Это ведет к недоучету реакции регенерации цепей.

Перечисленные выше упрощения, вполне оправданные на начальном этапе исследования указанных реакций, позволили представить кинетику сложного процесса в виде сравнительно простых уравнений, которые в основном хорошо согласуются с экспериментом. Это позволило решить не только многочисленные технологические проблемы, но и получить важные сведения в области изучения реакционной способности различных соединений, оценить значения констант скорости отдельных стадий реакций, проанализировать взаимосвязь полученных значений с химической природой реагирующих молекул. Отметим, что изучению радикально-цепных реакций посвящено огромное число исследований, результаты которых обобщены в ряде монографий [2, 4–6].

Вместе с тем очевидно, что в результате некоторых упрощений анализ кинетической схемы сложного процесса фактически сводится к рассмотрению частных случаев, характерных для простых реакций. Это существенно снижает точность оценки констант скорости отдельных реакций и ценность получаемой информации о брутто-процессе. За рамками частных случаев фактически остаются нерассмотренными либо слабо

E-mail: zapadi@polymer.chph.ras.ru (Творогов Николай Никандрович).

изученными наиболее интересные и информативные в кинетическом плане области и условия реакции, при которых наиболее четко проявляется одновременная конкуренция отдельных стадий: передачи, регенерации, смешанного и квадратичного обрыва цепей.

Возможно, именно вследствие этого в рамках уравнений классической кинетики до сих пор не нашли удовлетворительного объяснения такие экспериментальные факты, как завышение (относительно единицы) порядка реакции по мономеру при нормальном (в соответствии с теорией) порядком реакции по инициатору, аномальное занижение стехиометрических коэффициентов ингибиторов относительно теоретического значения, большой разброс этих значений и данных о содержании фрагментов ингибиторов в полимерной цепи, полученных различными авторами при изучении реакций ингибирования [2, 5, 6]. Остается также неясной природа зависимости экспериментальных значений констант скорости перекрестного обрыва цепей от состава мономерной смеси, наблюдаемой при изучении сополимеризации [2, 6]. Эти трудно объяснимые с позиций классической кинетики факты разные авторы [2, 5–8] трактуют обычно как результат образования малоактивных радикалов, либо как результат комплексообразования инициатора с мономером, либо как последствия клеточного эффекта. Для объяснения аномального значения стехиометрических коэффициентов привлекается так же гипотеза о “горячих” радикалах [2, 8]. Однако подобные предположения вряд ли можно считать убедительными, поскольку уравнения, полученные в рамках определенных ограничений, не могут адекватно и в полном объеме отразить все особенности рассматриваемых процессов.

В данной работе мы попытались провести более строгий анализ бирадикальных реакций, которые, казалось бы, уже хорошо изучены при исследовании процессов передачи цепей, ингибирования, окисления и сополимеризации. Особое внимание нами было удалено строгому исследованию особенностей реакций в области наибольшей конкуренции отдельных ее стадий и, как следствие, выяснению вопросов, связанных со стехиометрическими коэффициентами ингибиторов. Необходимость решения этих вопросов стала особенно очевидной, когда при исследовании ингибированной окислительной полимеризации

нами было показано, что для одного и того же антиоксиданта значения стехиометрического коэффициента в одних условиях реакции в сильной степени зависят от скорости инициирования и концентрации ингибитора [9, 10], в других же – они остаются постоянными в широком диапазоне концентраций ингибитора [11]. В работе рассматриваются так же причины так называемых “аномальных” порядков реакции по мономеру и инициатору. Кроме того, особое внимание удалено сформулированному Бемфордом [5] вопросу о степени реализации и возможном нарушении квазистационарности по концентрации активных центров в процессе выхода реакции из индукционного периода, а также оценке точек перегиба функции $R = f(t)$ на этой стадии реакции.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕАКЦИИ

Схема реакций с двумя активными центрами представляется обычно совокупностью следующих стадий:



Схема охватывает широкий круг реакций. Она отражает механизм неингибированной (реакции (I), (II), (V)) и ингибированной полимеризации (реакции (I)–(III), (V) при одностадийном и реакции (I)–(VII) при многостадийном механизме ингибирования), механизм реакций окисления ненасыщенных соединений и окисления олефинов (реакции (I), (III)–(VII) и (I)–(VII)), а также реакции сополимеризации при условии неспособности одного из сомономеров к гомополимеризации.

Анализ кинетической схемы проводился в рамках предположения о квазистационарности концентрации активных центров и независимости реакционной способности центра от длины цепи без использования каких-либо других упрощающих моментов, в том числе и без предположения об образовании длинных цепей. Выявленные при этом некоторые не известные ранее особенности, касающиеся реализации и нарушения квазистационарности, кратко изложены в сообщениях [12–14].

В настоящей работе приводятся результаты исследования зависимости скорости реакции, значений порядка реакции по мономеру и значений стехиометрического коэффициента ингибитора от соотношения констант скорости отдельных стадий и концентрации реагирующих компонентов. Принимая во внимание теорему о нарушении квазистационарности [12–14], отметим, что если $k_x > k_o$, а $[X] < (k_o v_n)^{1/2} (2 - 2^{k_0/k_x}) / (2^{k_0/k_x} - 1)^{1/2} \mu k_x$, что соизмеримо со стационарной концентрацией радикалов, то приводимые ниже результаты анализа будут справедливы лишь тогда, когда реакция протекает в кинетической области по компоненту X. В реакциях окисления это легко реализуется за счет диффузии кислорода воздуха, в других случаях – при проведении реакции в струе.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ И КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТА X

В соответствии с кинетической схемой реакций имеем

$$(d[R]/dt) = v_n + k_4[Z][M] - k_x[R][X] - k_6[Z][R] - k_o[R]^2 \quad (1)$$

$$(d[Z]/dt) = k_x[R][X] - k_4[Z][M] - k_6[R][Z] - k_7[Z]^2 \quad (2)$$

$$-(d[M]/dt) = v_n + k_p[R][M] + k_4[Z][M] \quad (3)$$

$$-(d[X]/dt) = k_x[R][X] \quad (4)$$

Решая в стационарном приближении систему уравнений (1)–(3) и выражая соотношения констант скорости отдельных стадий и концентра-

цию радикалов R через безразмерные величины, находим, что

$$[Z] = \frac{1}{2} (v_n/k_7)^{1/2} \times \\ \times \{ \sqrt{(b + a\beta)^2 + 4([X]/X_1)\beta} - (b + a\beta) \} \quad (5)$$

$$[X]/X_1 = \beta^{-1} \{ b + \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} \} \times \\ \times \{ \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - a\beta \} \quad (6)$$

Здесь $a = k_6/(k_o k_7)^{1/2}$; $b = k_4[M]/(k_7 v_n)^{1/2}$; $c = k_p[M]/(k_o v_n)^{1/2}$; $X_1 = (v_n k_o)^{1/2} / k_x$; $\beta = [R]/[R_0]$, где $[R_0] = (v_n/k_o)^{1/2}$ – концентрация радикалов [R] при $[X] = 0$, а v_n – скорость инициирования.

В результате подстановки соотношения (6) в формулу (5), выражение для концентрации радикалов Z можно записать также в виде

$$[Z] = (v_n/k_7)^{1/2} \{ \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - a\beta \} \quad (7)$$

Подставляя выражение (7) в уравнение (3) для скорости расходования основного исходного компонента реакции, получим

$$-(d[M]/dt)_x = \\ = v_n \{ 1 + c\beta + b[\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - a\beta] \} \quad (8)$$

Первый член этого уравнения характеризует вклад реакции инициирования цепей в общем балансе расходования компонента M, второй и третий – вклады реакций роста основной цепи и реакции регенерации цепей.

Заметим, что из уравнения (8), представленного в общем виде и строго адекватного схеме реакций (I)–(VII), легко получаются и соответствующие известные уравнения классической кинетики, вывод которых основан на предположении об образовании длинных цепей. Действительно, предположение об образовании в процессе реакции длинных цепей, например в реакциях окисления и полимеризации, равнозначно предположению, что вклад реакций инициирования или инициирования и регенерации цепей в общем балансе расходования компонента M пренебрежимо мал в сравнении с реакцией роста основной цепи. Применимтельно к уравнению (8) и реакции полимеризации это означает, что $c\beta \gg b[\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - a\beta]$.

Следовательно, в данном случае уравнение (8) может быть записано в виде простого выражения

$$-(d[M]/dt) \approx v_u c \beta \approx k_p [R_x] [M], \quad (8a)$$

которое и используется, порой недостаточно обоснованно, в качестве исходного уравнения при описании кинетики радикально-цепных реакций, особенно ингибиторных.

Примером может служить полученное на его основе известное уравнение $\Delta[M]/[M_0] = 1 - ([X_t]/[X_0])^{k_p/k_x}$, характеризующее связь глубины превращения мономера с текущей концентрацией ингибитора [2]. В соответствии с этим уравнением при

$$[X_0]/[M_0] > [1 - ([X_t]/[X_0])^{k_p/k_x}] [1 - (k_p/k_o)]^{-1}$$

количество израсходованного ингибитора $\Delta[X]$ будет всегда больше количества израсходованного мономера $\Delta[M]$. Это противоречит и здравому смыслу, и схеме реакций, на основании которой оно получено [9]. Так, при $k_p/k_x = 10^{-4}$ и $[X_0]/[M_0] = 10^{-3}$ для $[X_t]/[X_0] = 10^{-3}, 10^{-2}$ и 10^{-1} имеем $\Delta[X]/\Delta[M] = 1.47, 2.52$ и 3.9 . С уменьшением отношения k_p/k_x и ростом $[X_0]/[M_0]$ значения $\Delta[X]/\Delta[M]$ становятся еще выше.

При $[X] \rightarrow 0$ и, следовательно, $\beta \rightarrow 1$, уравнение (8) в случае длинных цепей переходит в другое общеизвестное уравнение

$$\begin{aligned} -(d[M]/dt) &\approx c v_u = k_p [M] (v_u/k_o)^{1/2} = \\ &= k_p [R_0] [M], \end{aligned} \quad (8b)$$

близкое по форме уравнению (8a), но характеризующее уже скорость неингибитированной реакции. При $c \rightarrow 0, b > 1$ и при сравнительно больших значениях $k_x[X]$, когда $\beta \rightarrow 0$, в случае длинных цепей уравнение (8) переходит в еще одно классическое уравнение

$$-(d[M]/dt) \approx v_u b = k_4 [M] (v_u/k_7)^{1/2}, \quad (8b)$$

которое характеризует в простом случае скорость реакций окисления углеводородов.

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ. РОЛЬ МОЛЕКУЛ X КАК УСКОРИТЕЛЕЙ И ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ РЕАКЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ

Проанализируем уравнение (8) как функцию $-(d[M]/dt) = f([X])$. Примем во внимание, что значения $(a, b, c, [X]/X_1, [Z]) \geq 0$. Заметим также, что с ростом $[X]$ значение β меняется в области $1 \geq \beta \geq 0$. С учетом этого из уравнения (7) следует, что

$A = \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} \geq a\beta \geq 0$. При $a < 1$ с повышением $[X]$ и, следовательно, с уменьшением β от 1 до 0, значения A изменяются в пределах $a_{\beta=1} \leq A < 1$, увеличиваясь от a до 1. При $a > 1$ этот параметр изменяется в тех же границах ($a_{\beta=1} > A > 1_{\beta=0}$), с той лишь разницей, что в данном случае значения его падают от a до 1. При $a = 1$ параметр $A \neq f([X], \beta)$ и всегда $A = 1$. Рассматривая уравнение (8) применительно к начальным скоростям реакции, заметим также, что по мере увеличения $[X]$ и уменьшения значений β от 1 до 0, величина $b(A - a\beta)$ в уравнении (8) возрастает от 0 до $b(A - a\beta) = b$, тогда как $c\beta$ падает от c до 0. Если же рассмотреть изменение этих параметров по ходу реакции, то наблюдается обратная картина: по мере расходования молекул X и, следовательно, по мере возрастания значений β со временем происходит увеличение параметра $c\beta$ до предельного, равного c , и снижение $b(A - a\beta)$ до нуля. Естественно это обуславливает многообразную картину зависимости начальной и текущей скорости реакции от химической природы реагирующих молекул, их концентрации и скорости инициирования (рис. 1). Более того, так как параметры $c\beta$ и $b(A - a\beta)$ изменяются в разных направлениях, то при определенных условиях функции $-(d[M]/dt) = f([X])$ и $-(d[M]/dt) = f(t)$ могут иметь экстремальный характер.

Рассмотрим ситуацию, когда $[M] \gg [X]$ и, следовательно, изменение концентрации X не влечет за собой изменение в концентрации M. Дифференцирование функции (8) по β показывает, что в этом случае условие экстремума $-(d[M]/dt) = f(\beta)$ можно записать в виде

$$(ab - c)\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - b(a^2 - 1)\beta = 0 \quad (9)$$

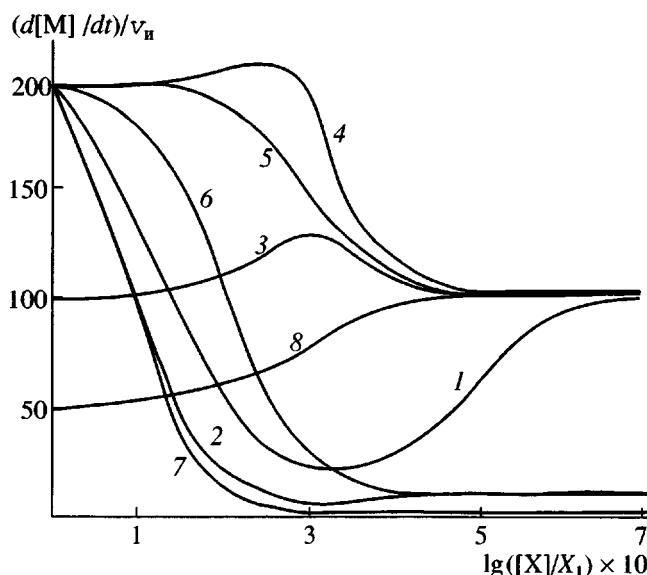


Рис. 1. Зависимости скорости реакции $d[M]/dt$ от концентрации молекул X при различных значениях a, b и c .

$a = 100, b = 100, c = 200$ (1); $a = 100, b = 10, c = 200$ (2);
 $a = 0.2, b = 100, c = 100$ (3); $a = 0.2, b = 100, c = 200$ (4);
 $a = 1, b = 100, c = 200$ (5); $a = 1, b = 10, c = 200$ (6);
 $a = 100, b = 1, c = 200$ (7); $a = 1, b = 100, c = 50$ (8).

Отсюда для оценки значений β и $[R]$, соответствующих экстремуму, имеем

$$\beta = \beta_{\text{экстр}} = (ab - c)/[(a^2 - 1)(2abc - b^2 - c^2)]^{1/2} \quad (10)$$

Подставляя формулу (10) в выражения (6) и (8), получаем аналогичное выражение для $([X]/X_1)_{\text{экстр}}$, а также уравнение для оценки экстремального значения скорости реакции.

$$([X]/X_1)_{\text{экстр}} = b(ac - b)(ab - c)^{-1} \times \\ \times \{1 + \sqrt{(a^2 - 1)/(2abc - b^2 - c^2)}\} \quad (11)$$

$$(d[M]/dt)_{\text{экстр}} = \\ = v_u \{1 + \sqrt{(2abc - b^2 - c^2)/(a^2 - 1)}\}. \quad (12)$$

Найдем более конкретные соотношения параметров a, b и c , при которых реализуется экстремальный вид функции $-(d[M]/dt) = f(\beta, [X], t)$ и, следовательно, выполняются уравнения (9)–(12).

Примем во внимание, что $\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} \geq 0$. Отсюда видно, что при $a > 1$ условие (9) выполняется только при $ab > c$ или, что одно и то же, при $b/c > 1/a$. Это нижняя граница значений b/c . Если

же $a < 1$, то условие (9) выполняется только при $1/a > b/c$. Здесь $1/a$ – верхняя граница значений b/c . Найдем для случая $a > 1$ верхнюю, а для случая $a < 1$ нижнюю границу значений b/c . Так как $0 \leq \beta \leq 1$, из формулы (10) следует

$$(2a^2 - 1)(b/c)^2 - 2a^3(b/c) + a^2 \leq 0 \quad (13)$$

При $a > 1$ уравнение (13) имеет два положительных корня: a и $a/(2a^2 - 1)$, но при $a > 1$ $1/a > a/(2a^2 - 1)$. В силу этого использование величины $a/(2a^2 - 1)$ в качестве верхней границы значений b/c противоречило бы только что найденному из условия (9) неравенству $b/c > 1/a$. Следовательно, верхней границей b/c при $a > 1$ является только величина a . Таким образом, вместо общего условия (9) при $a > 1$ критерий экстремальности функций $d[M]/dt = f([X], \beta, t)$, а следовательно, и критерий применимости уравнений (10)–(12), можно представить в более конкретной форме

$$a > (b/c) > (1/a) \quad (14)$$

В кинетических терминах это равносильно

$$(k_6/k_0) > (k_4/k_p) > (k_7/k_6) \quad (14a)$$

или $(k_6^2/k_7 k_0) > (k_4 k_6/k_p k_7) > 1$

При $a < 1$ уравнение (13) имеет один положительный корень, также равный a . Данная величина является нижней границей b/c . В таком случае условием экстремальности и применимости уравнений (10)–(12) будет неравенство

$$a < (b/c) < (1/a) \quad (15)$$

или, что одно и то же

$$(k_6/k_0) < (k_4/k_p) < (k_7/k_6) \quad (15a)$$

или $(k_6^2/k_0 k_7) < (k_4 k_6/k_p k_7) < 1$

Заметим, что функция $d[M]/dt = f(\beta)$ непрерывна в интересующей нас области $1 \geq \beta \geq 0$ и в соответствии с условиями (14) и (15) имеет одно экстремальное значение. Кроме того, при $[X] \rightarrow \infty$ и, следовательно, при $\beta \rightarrow 0$, значения скорости реакции асимптотически приближаются к своему предельному значению

$$-(d[M]/dt)_{\text{пп}} = v_u(1 + b) = \text{const} \quad (16)$$

Сопоставляя выражения (16) и (12), можно показать, что при $b/c > 1/a$ величина $[(2abc - b^2 - c^2)/(a^2 - 1)]^{1/2} < b$, а при $b/c < 1/a$ она больше b . Отсюда вытекает важный вывод: если кинетическая природа реагирующих молекул М и Х такова, что для них выполняется условие (14), т.е.

$$(k_6^2/k_0 k_7) > (k_4 k_6/k_p k_7) > 1,$$

то функции $d[M]/dt = f(\beta)$, $d[M]/dt = f([X])$ и $d[M]/dt = f(t)$ имеют минимум. Если же природа реагентов М и Х соответствует реализации условия (15), когда $(k_6^2/k_0 k_7) < (k_4 k_6/k_p k_7) < 1$, то эти функции имеют максимум. В свою очередь это означает, что если природа М и Х удовлетворяет условиям (14) и (15), то молекулы Х, в зависимости от их концентрации, могут выступать как в роли ингибитора, так и в роли ускорителя реакции. При выполнении условия (14) по мере увеличения $[X]$ вплоть до $[X] = [X]_{\text{экстр}}$ молекулы Х сначала тормозят, а затем, при $[X] > [X]_{\text{экстр}}$ ускоряют реакцию (рис. 1, кривые 1, 2). То же самое наблюдается и при рассмотрении процесса в динамике при условии, конечно, что исходная концентрация $[X_0]$ была выше экстремальной $[X]_{\text{экстр}}$, соответствующей $\beta_{\text{экстр}}$. Если же реализуется условие (15), то с ростом $[X]$ молекулы Х сначала выступают в роли ускорителя, а затем, при $[X] > [X]_{\text{экстр}}$, в роли ингибитора реакции (рис. 1, кривые 3, 4). В обоих случаях при дальнейшем увеличении $[X]$ скорость реакции, как уже указывалось выше, стремится к своему предельному значению, определяемому уравнением (16). Значения же скорости реакции в точках min или max и положение этих точек на оси абсцисс определяются уравнениями (10)–(12). Заметим, что кроме реакций сополимеризации, где проявление экстремума – распространенное явление, прохождение функции $d[M]/dt = f([X])$ через минимум наблюдается также при окислительной полимеризации стирола [14].

Что касается взаимодействия молекул М и Х, которые в силу химической природы не удовлетворяют условиям (14) или (15) и для которых величина b/c находится за пределами области $a > (b/c) > (1/a)$ или $(1/a) > (b/c) > a$, соответствующей реализации экстремума функций $-(d[M]/dt) = f(X, \beta, t)$, то в данном случае молекулы Х играют роль или только ингибитора или только ускорителя реакции. Характер этого влияния определяется тем, является ли величина b/c меньше ни-

жней или больше верхней границы указанных областей.

МОЛЕКУЛЫ Х КАК ЗАМЕДЛИТЕЛИ СКОРОСТИ РАСХОДОВАНИЯ МОНОМЕРА М

Если химическая природа реагирующих молекул М и Х такова, что значения b/c находятся за рамками нижней границы области, ограниченной значениями a и $1/a$ и, таким образом, реализуется неравенство

$$a \geq (1/a) \geq (b/c), \quad (17)$$

что равносильно $(k_6^2/k_0 k_7)^{1/2} > (k_0 k_7/k_6^2)^{1/2} > (k_4^2 k_0/k_p^2 k_7)^{1/2}$ или

$$\begin{aligned} (k_6/k_0) &> (k_7/k_6) > (k_4/k_p), \\ \text{или } (k_6^2/k_7 k_0) &> 1 > (k_4 k_6/k_p k_7) \end{aligned} \quad (17a)$$

или неравенство

$$(1/a) \geq a \geq (b/c), \quad (18)$$

что равносильно

$$\begin{aligned} (k_0 k_7/k_6^2)^{1/2} &> (k_6^2/k_7 k_0)^{1/2} > (k_4^2 k_0/k_p^2 k_7)^{1/2} \\ \text{или } (k_7/k_6) &> (k_6/k_0) > (k_4/k_p), \\ \text{или } 1 &> (k_6^2/k_7 k_0) > (k_4 k_6/k_p k_7), \end{aligned} \quad (18a)$$

то во всем диапазоне $1 \geq \beta \geq 0$ производная скорости $(d[M]/dt)' < 0$ и молекулы Х выступают только в роли ингибиторов реакции (рис. 1, кривые 5–7). Действительно, пусть выполняется условие (17) и $a > 1$. Тогда из выражения (9) видно, что в диапазоне $1 \geq \beta \geq 0$ величина $\{(ab - c)\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - b(a^2 - 1)\beta\} < 1$ и, следовательно, $(d[M]/dt)' < 0$.

Рассмотрим ситуацию при реализации условия (18), когда $a < 1$. Находим, что при $\beta \rightarrow 1$, выражение (9) можно записать как $(b - ac) < 0$ либо $(b - ac) > 0$. Но из (18) видно, что $ac > b$. Следовательно, при выполнении неравенства (18) и $\beta \rightarrow 1$ $(d[M]/dt)' < 0$. Примем во внимание, что при реализации условия (18) $(ab - c) < 0$. С ростом концентрации $[X]$, а значит с уменьшением значений β величина $|(ab - c)\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2}|$ в неравенстве (9) возрастает от $|(ab - c)a|_{\beta=1}$ до $|ab - c|_{\beta=0}$, а зна-

чения $|b(a^2 - 1)\beta|$ падают от $|b(a^2 - 1)|_{\beta=1}$ до 0 при $\beta = 0$. Отсюда становится очевидным, что при $a < 1$ значение $(d[M]/dt)'$ не только при $\beta \rightarrow 1$, но и во всем диапазоне $1 \geq \beta \geq 0$. Заметим, что при условиях (17) и (18) нижняя граница области, ограниченная значениями a и $1/a$, всегда меньше единицы. Это значит, что в данном случае b/c всегда меньше единицы.

СЛУЧАЙ $(b/c) > a > (1/a)$ ИЛИ $(b/c) > (1/a) > a$. МОЛЕКУЛЫ X КАК УСКОРИТЕЛИ РЕАКЦИИ

Предположим, что химическая природа молекул M и X такова, что значения (b/c) находятся за пределами верхней границы области, расположенной между a и $1/a$. При $a > 1$ это соответствует реализации неравенства

$$(b/c) > a > (1/a), \quad (19)$$

а при $a < 1$ – неравенства

$$(b/c) > (1/a) > a \quad (20)$$

В терминах соотношения констант скорости отдельных стадий условия (19) и (20) можно представить соответственно как

$$\begin{aligned} (k_4^2 k_o / k_p^2 k_7)^{1/2} &> (k_6^2 / k_o k_7)^{1/2} > (k_o k_7 / k_6^2)^{1/2}, \\ (k_4 / k_p) &> (k_6 / k_o) > (k_7 / k_6) \end{aligned} \quad (19a)$$

или $(k_4 k_6 / k_p k_7) > (k_6^2 / k_7 k_o) > 1$

$$\begin{aligned} (k_4^2 k_o / k_p^2 k_7)^{1/2} &> (k_o k_7 / k_6^2)^{1/2} > (k_6^2 / k_o k_7)^{1/2}, \\ (k_4 / k_p) &> (k_7 / k_6) > (k_6 / k_o) \end{aligned} \quad (20a)$$

или $(k_4 k_6 / k_p k_7) > 1 > (k_6^2 / k_7 k_o)$

Легко показать, что в этих условиях всегда производная скорости $(d[M]/dt)' > 0$. Это означает, что молекулы X выступают только в роли ускорителя реакции. Действительно, пусть выполняется условие (19) и $a > 1$. Тогда при $\beta \rightarrow 1$ из условия (9), в зависимости от того, растут или падают значения $d[M]/dt$, имеем $(b - ac) < 0$ или $(b - ac) > 0$. Но из неравенства (19) следует также, что $b > ac > c/a$. Следовательно, при условии (19) и при $\beta \rightarrow 1$, $(b - ac) > 0$, $\{(ab - c)\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} - b(a^2 - 1)\beta\} > 0$, а, значит, и производная $(d[M]/dt)' > 0$. Заметим, что первый член в неравенстве (9) положителен. Положителен и второй

член, но перед ним стоит знак минус. Но с повышением концентрации [X], с уменьшением значений β , значения $b(a^2 - 1)\beta$ в выражении (9) падают быстрее, чем значения $(ab - c)\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2}$. Следовательно, $(d[M]/dt)' > 0$ не только при $\beta \rightarrow 1$, но и во всем диапазоне $1 \geq \beta \geq 0$. А это означает, что при выполнении условия (19) скорость реакции растет во всем диапазоне значений β (рис. 1, кривая 8). Если же реализуется условие (20), то и в этом случае $(d[M]/dt)' > 0$, что достаточно очевидно из сопоставления выражений (9) и (20).

Так как верхняя граница области, лежащей в интервале от a до $1/a$, всегда больше единицы, то при выполнении условия (19) или (20) всегда $(b/c) > 1$.

ПРЕДЕЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИНГИБИРОВАНИЯ ИЛИ УСКОРЕНИЯ РЕАКЦИИ. ПСЕВДОИНДИФЕРЕНТНОСТЬ МОЛЕКУЛ X

Во всех рассмотренных выше случаях, когда молекулы X по мере увеличения их концентрации являются сначала ингибиторами, а затем ускорителями реакции (условие (14)), или, наоборот, сначала ускорителями, а затем ингибиторами (условие (15)), или, когда они являются только ингибиторами (условия (17), (18)), или только ускорителями (условия (19), (20)) – во всех этих случаях при дальнейшем увеличении концентрации X и, следовательно, при уменьшении значений β и $[R]$, значения скорости реакции, согласно уравнению (8), асимптотически приближаются к предельной величине $-(d[M]/dt)_x = v_u(1 + b) = \text{const}$. Примем во внимание, что при $[X] = 0$ $\beta = 1$. Отсюда ясно, что предельное значение коэффициента ингибиования или ускорения реакции, определяемое как отношение скорости в присутствии и в отсутствие X равно

$$\gamma_{np} = (v_x / v_{x=0}) = (1 + b) / (1 + c) \quad (21)$$

При $c < b$, когда молекулы X играют роль ускорителя реакции, $\gamma_{np} > 1$; при $c > b$, когда молекулы X ингибируют реакцию, $\gamma_{np} < 1$. Если же $b = c$, то $\gamma = 1$. В зависимости от того, $a < 1$ или $a > 1$, будет выполняться условие (14) или (15). Следовательно, при $b = c$ и $a \neq 1$ влияние молекул X на скорость $-(d[M]/dt)$ будет проявляться только в сравнительно узкой области концентраций X, соответствующей значениям $\beta \approx \beta_{\text{эксп}} \pm \Delta\beta$. Если же

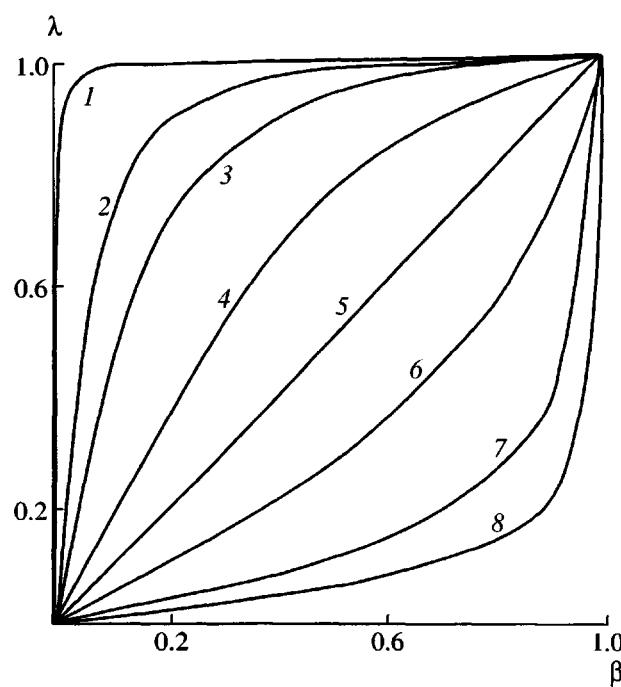


Рис. 2. Зависимость $\lambda = f(\beta)$ при $a = 100$ (1), 10 (2), 5 (3), 2 (4), 1 (5), 0.5 (6), 0.2 (7) и 0.1 (8).

$b = c$ и $a = 1$, то несмотря на снижение $[R]$ с ростом $[X]$, молекулы X не влияют на значения $-(d[M]/dt)$. В этом случае истинное участие молекул X в радикально-цепной реакции может быть идентифицировано только путем исследования продуктов реакции. В противном случае, несмотря на реальное участие в реакции, в качестве идеального передатчика цепей или идеального сомономера, не способного к гомополимеризации, молекулы X могут быть ошибочно приняты за молекулы совершенно индифферентного, идеального растворителя компонента M .

СМЕШАННЫЙ ОБРЫВ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ МОЛЕКУЛ X

Стехиометрический коэффициент ингибитора или число растущих цепей, оборванных молекулой ингибитора в результате реакции (III), определяется как $\mu = (1 - q)(1 + \lambda)$. Здесь $q = k_4[Z^\cdot][M]/k_x[R^\cdot][X]$ – вероятность регенерации цепей, $\lambda = k_6[R^\cdot][Z^\cdot]/(k_6[R^\cdot][Z^\cdot] + k_7[Z^\cdot]^2)$ – вклад реакции (VI) в гибель радикалов Z^\cdot в результате реакций (VI) и (VII) [2]. По своей сущности это значение мгновенного стехиометрического ко-

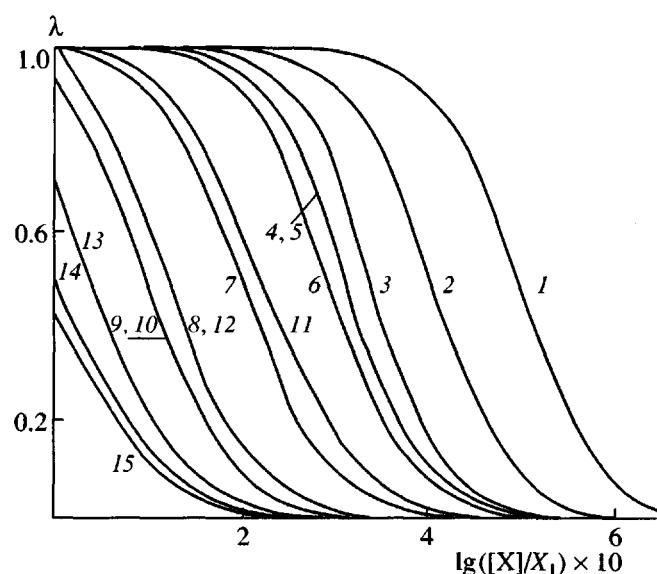


Рис. 3. Зависимость $\lambda = f([X]/X_1)$ при $a = 100$ (1–5), 1 (6–10) и 0.2 (11–15) и $b = 100$ (1, 6, 11), 10 (2, 7, 12), 1 (3, 8, 13), 0.1 (4, 9, 14) и 0.01 (5, 10, 15).

эффективента. Данное понятие можно отнести не только к молекулам ингибитора, но также и к молекулам ускорителя реакции, передатчика цепей или молекулам сомономера. И реакции ингибирования, и передачи цепей, и сополимеризации реализуются фактически по одной схеме. Они отличаются лишь соотношением констант скорости отдельных стадий (условия (14)–(20)) и реакциями (III) и (IV), протекающими по механизму присоединения или отрыва подвижного атома.

Проанализируем значения λ , q и μ как функции кинетических параметров, скорости инициирования и концентрации молекул X . Примем во внимание уравнения (6) и (7). Тогда для q , λ , μ и $[X]/X_1$ имеем

$$\lambda = a\beta/\sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2} \quad (22)$$

$$q = b/[b + \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2}] \quad (23)$$

$$\mu = [a\beta + \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2}]/[b + \sqrt{1 + (a^2 - 1)\beta^2}] \quad (24)$$

С учетом уравнения (6) находим, что $[X]/X_1 = ab(1 - \lambda)/q\lambda$.

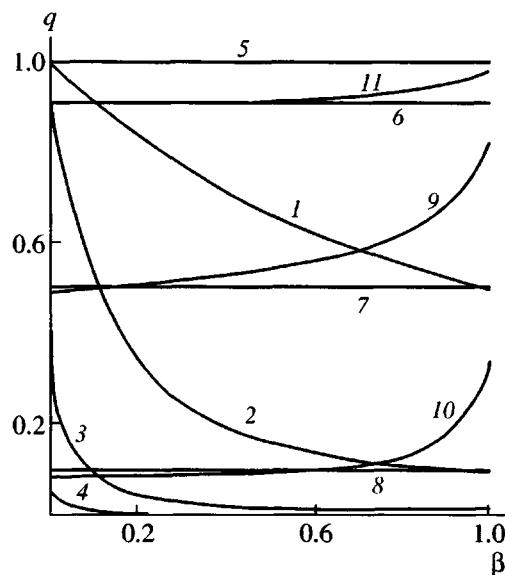


Рис. 4. Зависимость $q = f(\beta)$ при $a = 100$ (1–5), 1 (6–8) и 0.2 (9, 10, 11) и $b = 100$ (1, 5), 10 (2, 6, 11), 1 (3, 7, 9) и 0.1 (4, 8, 10).

Значения λ

Из уравнения (22) видно, что при $[X] \rightarrow 0$ и, следовательно, $\beta \rightarrow 1$ и $R \rightarrow (v_u/k_o)^{1/2}$ и $\lambda_{x \rightarrow 0} = 1$. С увеличением $[X]$ и с уменьшением β и $[R]$ значения λ падают от 1 до 0. При этом, если $a \gg 1$, то наиболее резкое уменьшение значений λ с повышением $[X]$ происходит в области высоких значений $[X]/X_1$ при низких значениях β и $[R]$ (рис. 2 и 3, кривые 1–5). С уменьшением значений a падение λ все более сдвигается в сторону низких концентраций X, а сам характер изменения этой величины относительно β становится все более равномерным (рис. 2, кривые 3, 4). При $a = 1$ реализуется линейная зависимость $\lambda = f(\beta)$ (рис. 2, прямая 5). При $a < 1$ основное падение значений λ происходит при еще более низких значениях $[X]/X_1$ (рис. 3, кривые 6–15) и фактически совпадает с началом уменьшения $[R]$ (рис. 2, кривые 6–8). Заметим также, что если значения $\lambda = f(\beta)$ не зависят от b , то в случае $\lambda = f([X]/X_1)$ уменьшение b влечет (при фиксированном значении a) постепенно слабеющий сдвиг функции $\lambda = f([X]/X_1)$ в сторону низких значений $[X]/X_1$ (рис. 3, кривые 1–5 или 6–10).

Вероятность регенерации цепей

Из уравнения (23) видно, что при $[X] \rightarrow 0$ и, следовательно, $\beta \rightarrow 1$ $q_{x \rightarrow 0} = b/(a + b) = k_4[M]k_o^{1/2}/(k_6v_u^{1/2} + k_4[M]k_o^{1/2})$. Видно также, что

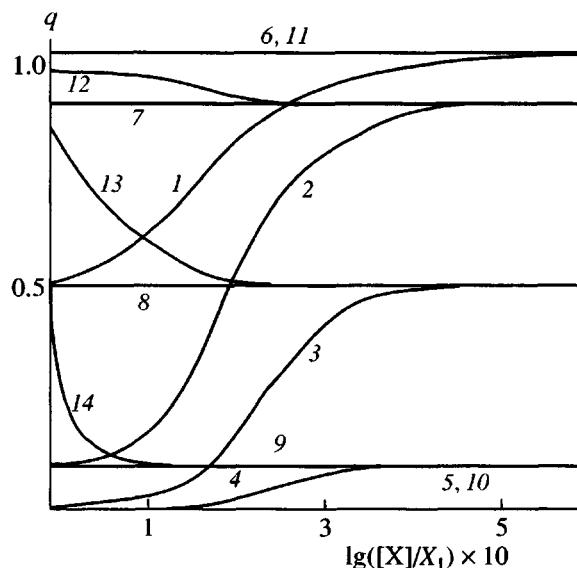


Рис. 5. Зависимость $q = f([X]/X_1)$ при $a = 100$ (1–5), 1 (6–10) и 0.2 (11–14) и $b = 100$ (1, 6, 11), 10 (2, 12), 1 (3, 8, 13), 0.1 (4, 9, 14) и 0.01 (5, 10).

при $a = 1$ значение q не зависит от $[X]$ и $[R]$ и всегда равно $q = b/(1 + b)$ (рис. 4 и 5, прямые 6–9). При $a > 1$ с повышением $[X]$ и уменьшением β и $[R]$ величина q возрастает, а при $a < 1$ падает, стремясь к своему предельному значению

$$\begin{aligned} q_{x \rightarrow \infty} = q_{a=1} = b/(1+b) = \\ = k_4[M]/\{k_4[M] + (k_7v_u)^{1/2}\} \end{aligned} \quad (25)$$

С учетом уравнений (6) и (23) можно показать, что при $a > 1$ предельное значение q достигается при $[X]/X_1 > a(1 + b)$ или в терминах констант скорости – при

$$[X] > k_6\{k_4[M] + (k_7v_u)^{1/2}\}/k_7k_x \quad (26)$$

Если $a < 1$, то при $[X]/X_1 \geq (1 + b)$ или, что одно и то же, при

$$[X] > k_6^{1/2}\{k_4[M] + (k_7v_u)^{1/2}\}/k_7^{1/2}k_x \quad (26a)$$

Дальнейшее увеличение концентрации X и снижение содержания R не влечет за собой изменений q (рис. 5, кривые 1–4 и 12–14). Подобное явление связано с тем, что при данных концентрациях X концентрация R оказывается настолько малой, что становится пренебрежимо малым и обрыв цепей по смешанному и квадратичному механизму. Основным каналом гибели радикалов становится реакция (III). Что касается радикалов

Z , то, наоборот, с увеличением концентрации X концентрация Z возрастает, и при $[X]/X_1 > a(1+b)$ превалирующим путем их гибели становится реакция (VII). В этих условиях концентрация Z достигает своего максимального и предельного значения $[Z] = (v_u/k_7)^{1/2}$, а

$$\begin{aligned} [R] &= v_u(1+b)/k_x[X] = \\ &= v_u \{1 + k_4[M]/(k_7 v_u)^{1/2}\}/k_x[X] \end{aligned} \quad (27)$$

С учетом того, что $q = k_4[Z][M]/k_x[R][X]$, и полученных значений $[Z]$ и $[R]$, приходим к выражению, полностью идентичному уравнению (25), что подтверждает правильность предложенного объяснения q_{∞} .

Масштаб изменения $q = f([X], [R])$ определяется соотношением $\frac{q_{x \rightarrow \infty}}{q_{x \rightarrow 0}} = (a + b)/(1 + b)$. При $a \approx b \gg 1$ возрастание $q = f(\beta)$ происходит фактически линейно, начиная с $q \approx 0.5$ при $\beta \approx 1$ до $q \approx 1$ при $\beta \approx 0.01$ (рис. 4, кривая 1). По мере уменьшения величины b основной рост q происходит в области низких значений β (рис. 4, кривые 2–4). При $a < 1$, наоборот, падение значений q начинается и заканчивается при малых значениях $[X]/X_1$ в области $0.5 \leq \beta \leq 1$ (рис. 4, кривые 9, 10 и рис. 5, кривые 12–14). Отметим также, что регенерация цепей определяется не только природой и концентрацией молекул M и X . Значения q и, следовательно, характер влияния молекул X на скорость реакции и природу получаемого продукта зависят также и от скорости инициирования. При скорости инициирования меньше критической $v_u < v_{u,kr} = (k_4[M])^2/k_7$ по мере уменьшения v_u значение $q \rightarrow 1$. Молекулы X все в большей мере начинают играть роль или идеального передатчика цепей, или роли сомономера в зависимости от того, протекают ли реакции (III) и (IV) по типу отрыва атома или путем присоединения. При $v_u \geq v_{u,kr}$ значения $q \rightarrow 0$ и молекулы X играют роль ингибитора реакции.

Стехиометрический коэффициент молекул X

Из уравнения (24) очевидно, что значения μ , определяемые параметрами a , b и β зависят не только от природы и концентрации молекул M и

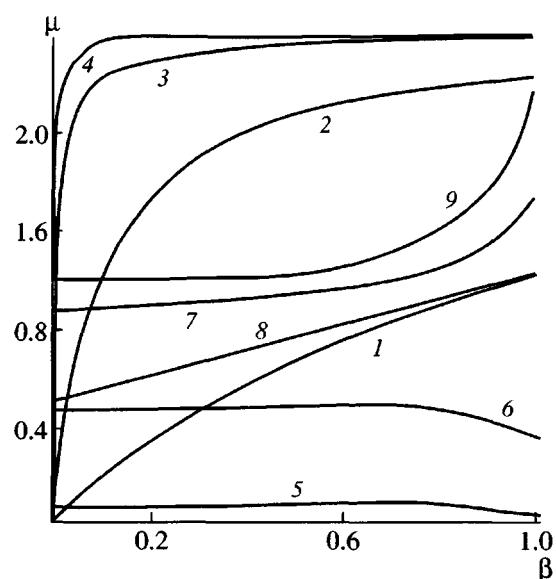


Рис. 6. Зависимость стехиометрического коэффициента $\mu = f(\beta)$ при $a = 100$ (1–4), 1 (8) и 0.2 (5–7, 9) и $b = 100$ (1), 10 (2, 5), 1 (3, 6, 8), 0.1 (4, 7) и 0.01 (9).

X , но и от скорости инициирования. При $[X] \rightarrow 0$ и, следовательно, $\beta \rightarrow 1$, $[R] \rightarrow (v_u/k_o)^{1/2}$

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{x \rightarrow 0} = 2a/(a + b) = \\ &= 2k_6 v_u^{1/2} / \{k_6 v_u^{1/2} + k_4[M]k_o^{1/2}\} \end{aligned} \quad (28)$$

При $[X] \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$ значения μ стремятся к пределу

$$\begin{aligned} \mu_{x \rightarrow \infty} &= 1/(1 + b) = \\ &= (k_7 v_u)^{1/2} / \{k_4[M] + (k_7 v_u)^{1/2}\} \end{aligned} \quad (29)$$

Как и в случае $q = f([X], \beta)$ при $a > 1$ значения μ достигают предельной величины при концентрациях X , определяемых уравнением (26); при $a < 1$ — уравнением (26а). Что касается характера изменения μ в области $a(1 + b) > [X]/X_1 > 0$ или в области $(1 + b) > [X]/X_1 > 0$, то из соотношения уравнений (28) и (29) можно заметить, что при $a > 0.333\dots$ и при любых b , или, если $a < 0.333\dots$, то при $b < a/(1 - 2a)$, значения μ падают, а при $a < 0.333\dots$ и $b > a/(1 - 2a)$ растут по мере приближения μ к своему пределу $\mu_{x \rightarrow \infty}$ (рис. 6, 7). Заметим также, что как и в случае изменения $q = f(\beta)$, при $a > 1$ изменение $\mu = f(\beta)$ реализуется в основном при малых значениях β (рис. 6, кривые 3, 4). При $a < 1$ изменения μ происходят в области $\beta \approx 1$.

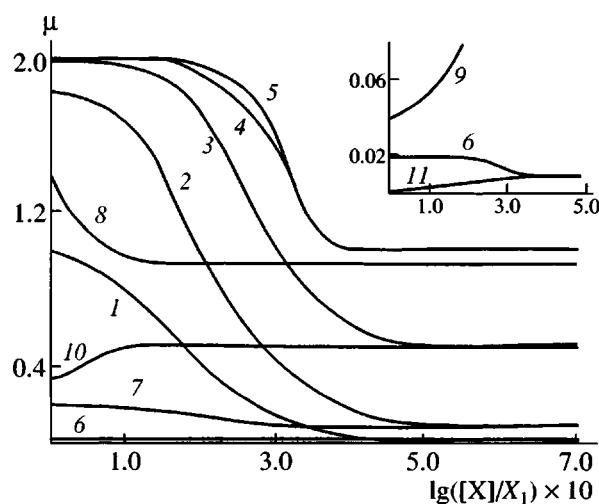


Рис. 7. Зависимость стехиометрического коэффициента $\mu = f([X]/X_1)$ при $a = 100$ (1–5), 1 (6, 7) и 0.2 (8–11) и $b = 100$ (1, 6, 11), 10 (2, 7, 9), 1 (3, 10), 0.1 (4, 8) и 0.01 (5).

При $a = 1$ μ падает линейно с уменьшением β (рис. 6, прямая 8).

Как уже упоминалось, значения μ определяются также и скоростью инициирования. Однако в отличие от q при $v_u \rightarrow (k_4[M])^2/k_7$ значение $\mu \rightarrow 1$. При уменьшении v_u $\mu \rightarrow 0$.

Резюмируя эту часть работы, отметим, что при двуступенчатом ингибиравании стехиометрический коэффициент всегда будет ниже “теоретического”, соответствующего функциональности ингибитора. При низких скоростях инициирования и больших $[X]$ экспериментальное значение $\mu \neq f([X])$. При больших значениях v_u и малых $[X]$ $\mu = f([X])$.

Таблица 1. Значения $(d[M]/dt)/v_u$ при различных концентрациях мономера* и $k_4 = 10$, $a = k_x = (k_o v_u)^{1/2} = (k_7 v_u)^{1/2} = 1$

$[M]$, моль/л	c	b	$[X]/X_1$	β	$(d[M]/dt)/v_u$
10	1000	100	0	1.0	1001
8	800	80	2	0.975	783.6
5	500	50	5	0.910	460.8
4	400	40	6	0.872	355.0
3	300	30	7	0.816	251.2
2	200	20	8	0.724	151.3
1	100	10	9	0.550	60.5

* Здесь и в табл. 2 плотность и ММ мономера и растворителя приняты равными.

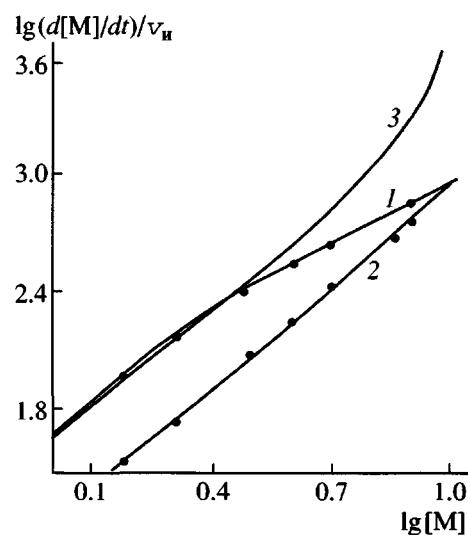


Рис. 8. Зависимость $\lg(d[M]/dt)/v_u = f(\lg[M])$. 1: $k_4 = 10$ л/моль с; $[M] = 10$ моль/л; $k_x = (k_o v_u) = (k_7 v_u) = 1$; 2: $a = k_4 = k_x = (k_o v_u) = (k_7 v_u) = 1$; 3: $a = 10$, $k_x = (k_o v_u) = (k_7 v_u) = 1$.

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ ПО МОНОМЕРУ И СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ

В первой части работы функция $d[M]/dt = f([X], \beta)$ анализировалась нами при фиксированных значениях b и c . Иными словами, рассматривался случай $[M] \gg [X]$, когда даже многократное изменение $[X]$ практически не влекло за собой эффект разбавления концентрации молекул M . Это позволило выявить экстремальные точки $d[M]/dt = f([X], [R])$, а также объективные критерии классификации молекул X как ингибиторов и ускорителей реакции, передатчиков цепей, псевдо- и идеальных растворителей. Фактически это – реальные условия реакций ингибиравания, передачи цепей, ингибираванного и неингибираванного (олефинов) окисления, а также сополимеризации при небольших концентрациях одного из со-мономеров.

Что касается порядка скорости реакции по мономеру $m = d \lg(d[M]/dt)/d \lg[M]$ и по скорости инициирования $n = d \lg(d[M]/dt)/d \lg[v_u]$, то следует учесть, что растворители в большинстве случаев являются в той или иной степени передатчиками цепей, а при наличии двойных связей участвуют в реакциях присоединения или замещения. Это означает, что строгое рассмотрение значений m и n должно проводиться не в рамках трехстадийной схемы, как обычно делается, а в рам-

ках общей схемы с учетом реакций (I)–(VII). Но в этом случае вследствие эффекта разбавления $[R] = f([M])$ и аналитическое решение для m и n представляется проблематичным. В связи с этим здесь мы воспользовались численным решением уравнений (6) и (8). Полученные значения $d[M]/dt$ представлены в табл. 1–4, а зависимости $\lg(d[M]/dt) = f \lg[M]$ и $\lg(d[M]/dt) = f \lg[v_u]$ – на рис. 8 и 9. Заметим, что во всех рассмотренных случаях значения m оказались зависимыми от концентрации мономера и по абсолютной величине выше, чем следовало бы ожидать из известных уравнений. Так, при $a = 1$, $k_4 = 10$, $k_x = 1$ и $(k_o v_u)^{1/2} = (k_7 v_u)^{1/2} = 1$ исходных величинах $b = 100$ и $c = 1000$ при $[M] \approx 1$, значение $m \approx 1.5$, тогда как в области $5 \leq [M] \leq 10$ значение m близко к единице (рис. 8, кривая 1). При тех же исходных параметрах, но при $k_4 = 1$ и, следовательно, при $b = 10$, значение $m \approx 1.8$ и не меняется в рассмотренной области $[M]$. Если же взять $a = 10$, $c = 5000$, $b = 10$, то при том же значении $k_x = 1$ при изменении концентрации M в том же диапазоне значения m меняются от $m \approx 1$ при $[M] \approx 1$ до $m \approx 4$ при $[M] \approx 10$ моль/л (рис. 8, кривые 2 и 3).

Что касается порядка скорости реакции по инициатору, рассчитанному для $[M] = 20\%$, то в первом случае при изменении скорости инициирования в 10^4 раз, значение n остается неизменным и равным 0.52; во втором примере $n \approx 0.65$, а в третьем – несколько меняется от $n \approx 0.55$ при низких значениях v_u до 0.69 – при высоких (рис. 9). Полученные результаты в качественном отношении хорошо согласуются с экспериментальными данными значений m и n .

Таким образом, занижение с позиции общепринятых уравнений экспериментальных значений стехиометрических коэффициентов и завышение порядка реакции по мономеру при $n \approx 0.5$, есть не что иное, как отражение характерных особенностей сложной бимолекулярной реакции, проявляющихся при некоторых соотношениях констант скорости отдельных стадий и определенных условиях реакции. Например, можно ожидать, что при полимеризации стирола в изопропилбензоле, декалине и толуоле завышение значений m относительно $m = 1$ будет проявляться даже при умеренных скоростях инициирования, тогда как при полимеризации в трет-бутилбензоле и тем более в циклогексане и бензоле – только при низких значениях v_u . В таком же порядке с

Таблица 2. Значения $(d[M]/dt)/v_u$ при различных концентрациях мономера и $a = k_4 = k_x = (k_o v_u)^{1/2} = (k_7 v_u)^{1/2} = 1$

$[M]$, моль/л	c	b	$[X]/X_1$	β	$(d[M]/dt)/v_u$
10	1000	10	0	1	1001
8	800	8.0	2.0	0.818	657
5	500	5.0	5.0	0.545	276
4	400	4.0	6.0	0.455	185
3	300	3.0	–	–	–
2	200	2.0	8.0	0.273	57
1	100	1.0	9.0	0.182	20

Таблица 3. Значения $(d[M]/dt)/v_u$ при $[M] = 20\%$ и различных скоростях инициирования* ($k_4 = 10$, $a = k_x = 1$)

$k_o v_u$, с^{-2}	c	b	$[X]/X_1$	β	$(d[M]/dt)/v_u$
0.04	1000	100	40	0.716	745.7
0.062	800	80	32	0.7168	597.1
0.16	500	50	20	0.718	374.2
0.25	400	40	16	0.719	199.4
1.0	200	20	8	0.724	151.3
4.0	100	10	4	0.733	77.0
16	50	5	1.6	0.789	41.5
400	10	1	0.4	0.833	9.5

* Здесь и в табл. 4 при $c = 200$ и $b = 20$ значения $(k_o v_u)^{1/2}$ и $(k_7 v_u)^{1/2}$ приняты равными единице.

Таблица 4. Значения $(d[M]/dt)/v_u$ при $[M] = 20\%$ и различных скоростях инициирования ($a = k_4 = k_x = 1$)

$k_o v_u$, с^{-2}	c	b	$[X]/X_1$	β	$(d[M]/dt)/v_u$
0.04	1000	10	40	0.215	224.4
0.062	800	8.0	32	0.219	182.8
0.16	500	5.0	20	0.230	120.2
0.25	400	4.0	16	0.238	99.3
1.0	200	2.0	8.0	0.273	57.0
4.0	100	1.0	4.0	0.333	35.0
16	50	0.5	1.6	0.484	25.4
400	10	0.1	0.4	0.733	8.36

уменьшением v_u должны проявляться отклонения значений m и при полимеризации MMA. Кроме того, если принять во внимание условия (14), (15) и (19), то при определенных соотношениях концентраций некоторых мономеров и растворителей, можно ожидать проявления заниженных или даже отрицательных значений m . Заметим также, что если энергии активации реакций (III) и (IV) существенно отличаются друг от друга, то

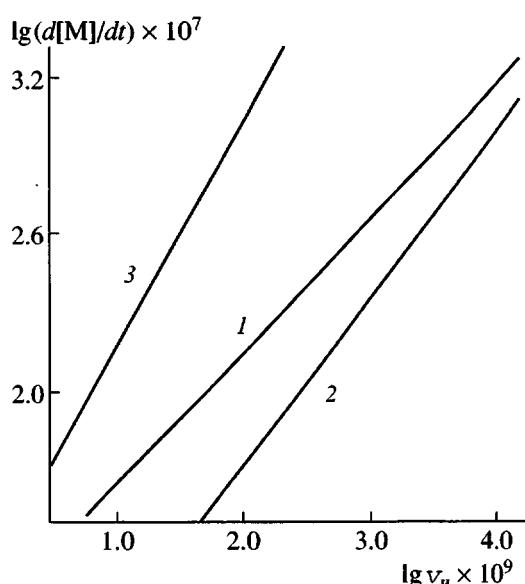


Рис. 9. Зависимость $\lg(d[M]/dt) = f(\lg v_u)$ при $[M] = 20$ (1, 2) и 31.1% (3). 1: $k_4 = 10$, $k_x = 1$ л/моль с; 2: $k_4 = k_x = 1$ л/моль с; 3: $a = 10$, $k_x = 1$ л/моль с.

отклонения значений m от $m = 1$ будут определяться и температурой реакции.

В заключение отметим, что полученные результаты расширяют возможности кинетических методов исследования реакционной способности органических соединений, позволяя, в частности, провести оценку констант скорости реакций регенерации цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kice J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6274.
2. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 156.
3. Смирнов Б.Р., Карапетян З.А. // Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977. С. 10.
4. Сб. Полимеризация виниловых соединений/Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973.
5. Бэмфорд К., Барб У., Джэнкис А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
6. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. М.: Наука, 1988.
8. Тюдеш Ф. Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966. С. 145.
9. Творогов Н.Н., Матвеева И.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 231, 234.
10. Матвеева И.А., Творогов Н.Н. // Тез. докл. Седьмой междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2000". Пермь, 2000. С. 219.
11. Творогов Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 248.
12. Творогов Н.Н. // Тез. докл. Седьмой междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2000". Пермь. 2000. С. 241.
13. Творогов Н.Н. // Тез. докл. Восьмой науч. конф. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. М., 2002. С. 38.
14. Творогов Н.Н. // Тез. докл. Восьмой междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002". Москва–Черноголовка, 2002. С. 153.
15. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2465.

Kinetic Analysis of a Radical Chain Reaction with Two Active Centers

N. N. Tvorogov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Kinetic analysis of a radical chain reaction with the participation of two active centers is performed. Under the assumption of a quasi-steady state and independence of the radical reactivity on the chain length, the effects of all stages of the complex process on the overall reaction rate are simultaneously considered. Conditions under which the rate of reaction inhibition or acceleration shows an extreme dependence on the nature and concentration of the reagents are determined. The stoichiometric coefficients of the inhibitors and the reaction orders with respect to the monomer and initiator are studied with respect to their dependence on the ratio of the rate constants of separate stages and on the reaction conditions.