

# ВЫВОД УРАВНЕНИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРОВ В СОПОЛИМЕРЕ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

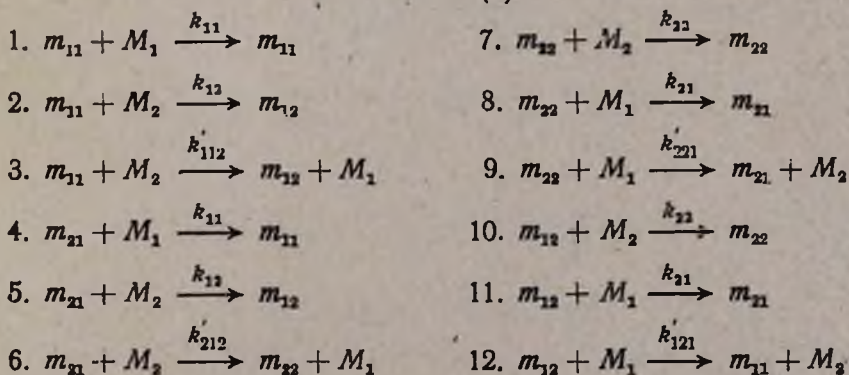
Поступило 21 VII 1969

Выведены уравнения распределения мономерных звеньев в сополимере при протекании реакции роста цепи по следующим механизмам: а) кроме обычных четырех реакций роста цепи протекает реакция замещения концевых единиц растущей цепи молекулами мономеров и на это замещение влияет предыдущая группа концевой единицы; б) мономер  $M_2$  не образует  $m_2m_2$  последовательности ( $r_2=0$ ) и растворитель, присоединяясь к концу цепи, изменяет константы скорости реакции роста цепи; в)  $r_2=0$  и растворитель замещает в конце растущей цепи единицы мономера  $M_2$ ; г)  $r_2=0$  и реакция роста цепи с мономером  $M_2$  обратима. Распределение мономеров в сополимере для механизмов (б), (в), (г) совпадает, если данная зависимость состава сополимера от состава исходной смеси описывается этими механизмами.

Библ. ссылок 3.

При исследовании распределения мономеров в цепи экспериментальные данные, как правило, сравниваются с теоретически рассчитанными. Для расчета необходимы соответствующие уравнения, выведенные для данного механизма сополимеризации. Целью настоящей работы является вывод уравнений, выражающих распределение мономеров в цепи при сополимеризации двух мономеров. Ниже приводятся механизмы реакций роста цепи и вывод уравнений распределения мономеров в цепи для случаев: а) Кроме обычных четырех реакций роста цепи протекают реакции замещения концевых единиц растущей цепи ( $m_1$  и  $m_2$ ) молекулами мономеров и на это замещение влияет предыдущая группа концевой единицы [1] (схема а).

## С х е м а (а)



Вероятность образования  $m_1 m_1$  последовательностей, т. е. вероятность вхождения мономера  $M_1$  в полимерную цепь присоединением к собственной единице ( $m_1$ ) выражается следующим уравнением:

$$P_{11} = \frac{k_{11} [M_1] ([m_{11}] + [m_{21}]) + k'_{121} [m_{12}] [M_1] - k'_{112} [m_{11}] [M_2]}{((k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]) ([m_{11}] + [m_{21}]))} \quad (1)$$

Вероятность образования  $m_1 m_2$  последовательности будет

$$P_{12} = \frac{k_{12} [M_2] ([m_{11}] + [m_{21}]) + k'_{112} [m_{11}] [M_2] - k'_{121} [m_{12}] [M_1]}{(k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]) ([m_{11}] + [m_{21}]))} \quad (2)$$

Соответствующие вероятности необратимого присоединения мономера  $M_2$  и  $M_1$  к активному центру  $m_2$  определяются уравнениями:

$$P_{22} = \frac{k_{22} [M_2] ([m_{22}] + [m_{12}]) + k'_{212} [m_{21}] [M_2] - k'_{221} [m_{22}] [M_1]}{(k_{22} [M_2] + k_{21} [M_1]) ([m_{22}] + [m_{12}]))} \quad (3)$$

$$P_{21} = \frac{k_{21} [M_1] ([m_{22}] + [m_{12}]) + k'_{221} [m_{22}] [M_1] - k'_{212} [m_{21}] [M_2]}{(k_{22} [M_2] + k_{21} [M_1]) ([m_{22}] + [m_{12}]))} \quad (4)$$

Допуская, что при сополимеризации имеют место равенства (квазистационарность активных центров)

$$(k_{11} [m_{21}] + k'_{121} [m_{12}]) [M_1] - (k_{12} + k'_{112}) [m_{11}] [M_2] = 0 \quad (5)$$

$$(k_{22} [m_{12}] + k'_{212} [m_{21}]) [M_2] - (k_{21} + k'_{221}) [m_{22}] [M_1] = 0 \quad (6)$$

$$k_{21} [M_1] ([m_{22}] + [m_{12}]) + k'_{221} [m_{22}] [M_1] - [m_{21}] (k'_{212} [M_2] + k_{12} [M_2] + k_{11} [M_1]) = 0$$

и решая уравнения (5), (6), (7) с уравнениями (1), (2), (3) и (4), получим

$$P_{11} = S \frac{r_1 (r_2 + S) + C (r_1 S + 1)}{(r_2 + S) (r_1 S + 1 + C_3) + C S (r_1 S + 1)} \quad (8)$$

$$P_{12} = \frac{(r_2 + S) (C_3 + 1)}{(r_2 + S) (r_1 S + 1 + C_3) + C S (r_1 S + 1)} \quad (9)$$

$$P_{22} = \frac{r_2 (r_1 S + 1) + C_2 (r_2 + S)}{(r_1 S + 1) (r_2 + S + C_1 S) + C_2 (r_2 + S)} \quad (10)$$

$$P_{21} = S \frac{(r_1 S + 1) (C_1 + 1)}{(r_1 S + 1) (r_2 + S + C_1 S) + C_2 (r_2 + S)} \quad (11)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad C = \frac{k'_{121}}{k_{21}}, \quad C_1 = \frac{k'_{221}}{k_{21}}, \quad C_2 = \frac{k'_{212}}{k_{12}},$$

$$C_3 = \frac{k'_{112}}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

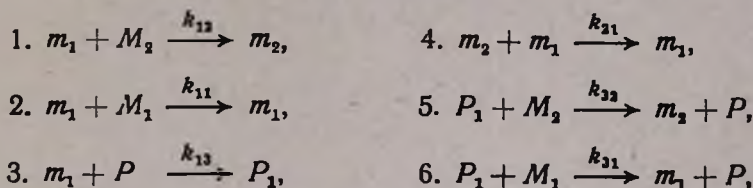
Как известно [1], мгновенный состав сополимера определяется соотношением  $\frac{P_{21}}{P_{12}}$ . Действительно, из этого соотношения получается уравнение:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{(r_1 S + 1)(C_1 S + 1)[(r_2 + S)(r_1 S + C_3 + 1) + C S(r_1 S + 1)]}{[(r_1 S + 1)(r_2 + S + C_1 S) + C_2(r_2 + S)](r_2 + S)(C_3 + 1)}, \quad (12)$$

которое совпадает с уравнением (7), выведенным нами раньше согласно вышеприведенной схеме [2].

б) Мономер  $M_2$  не образует  $m_2 m_2$  последовательности ( $r_2=0$ ), а растворитель, присоединяясь к концу цепи, изменяет соотношение констант присоединения двух мономеров к вышеуказанному концу [3]. Для этого случая принимается

#### С х е м а (6)



где  $P_1$  обозначает активный центр с молекулой растворителя в конце цепи и с предшествующей ему единицей мономера  $M_1$ .

Для данного случая

$$P_{11} = \frac{(k_{11}[m_1] + k_{31}[P_1])[M_1]}{(k_{11}[m_1] + k_{31}[P_1])[M_1] + (k_{12}[m_1] + k_{32}[P_1])[M_2]}, \quad (13)$$

$$P_{12} = \frac{(k_{12}[m_1] + k_{32}[P_1])[M_2]}{(k_{11}[m_1] + k_{31}[P_1])[M_1] + (k_{12}[m_1] + k_{32}[P_1])[M_2]}. \quad (14)$$

Решая уравнения (13) и (14) совместно с уравнением стационарности активных центров

$$k_{13}[m_1][P] = k_{31}[P_1][M_1] + k_{32}[P_1][M_2],$$

получаем:

$$P_{11} = \frac{r_1 S (r'_1 S + 1) + r_2 S_1 r'_1 S}{(r_1 S + 1 + r_2 S_1)(r'_1 S + 1)}, \quad (15)$$

$$P_{12} = \frac{r'_1 S + 1 + r_2 S_1}{(r_1 S + 1 + r_2 S_1)(r'_1 S + 1)}, \quad (16)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{32}}{k_{21}}, \quad r'_1 = \frac{k_{31}}{k_{32}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}.$$



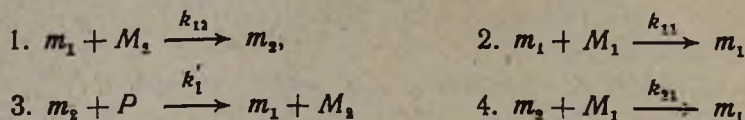
Мгновенный состав сополимера определяется соотношением

$$\frac{1}{P_{1\frac{1}{2}}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_1 S + 1 + r_2 S_1)(r_1' S + 1)}{1 + r_1' S + r_2 S_1} \quad (17)$$

Это уравнение совпадает с уравнением, выведенным раньше согласно схеме (б) [3].

в)  $r_2 = 0$ , и растворитель замещает в конце цепи единицы мономера  $M_2$ , не меняя  $r_1$  (3). Этому случаю соответствует

С х е м а (в)



Вероятность образования последовательностей мономера  $M_1$  путем присоединения к собственной единице ( $m_1$ ) будет:

$$P_{11} = \frac{k_{11}[m_1][M_1]}{(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])[m_1] - k_1'[m_2][P]} \quad (18)$$

а

$$P_{12} = \frac{k_{12}[m_1][M_2] - k_1'[m_2][P]}{(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])[m_1] - k_1'[m_2][P]} \quad (19)$$

Совместное решение вышеприведенных уравнений с уравнением квазистационарности активных центров  $k_{12}[m_1][M_2] = k_{21}[m_2][M_1] + k_1'[m_2][P]$  дает:

$$P_{11} = \frac{r_1(S + r_2 S_1)}{r_1 S + 1 + r_1 r_2 S_1} \quad (20)$$

$$P_{12} = \frac{1}{r_1 S + 1 + r_1 r_2 S_1} \quad (21)$$

где

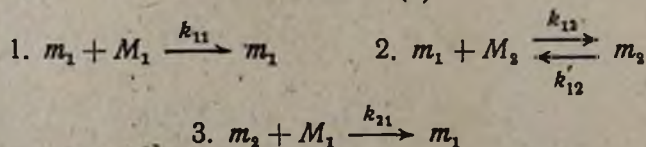
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_1'}{k_{21}}, \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Мгновенный состав сополимера определяется соотношением  $1/P_{12}$ , следовательно,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + r_1 r_2 S_1. \quad [3] \quad (22)$$

г)  $r_2 = 0$  и реакция роста цепи с мономером  $M_2$  обратима

С х е м а (г)



Для данной схемы

$$P_{11} = \frac{k_{11} [m_1] [M_2]}{(k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]) [m_1] - k'_{12} [m_2]},$$

а

$$P_{12} = \frac{k_{12} [m_1] [M_2] - k'_{12} [m_2]}{k_{11} [m_1] [M_1] + k_{12} [m_1] [M_2] - k'_{12} [m_2]}.$$

Имея ввиду квазистационарность активных центров  $k_{12} [m_1] [M_2] = k'_{12} [m_2]$ , получим:

$$P_{11} = \frac{r_1 S (1 + P_{12})}{[M_1] (r_1 S + 1) + r_1 P_{12} S}, \quad (23)$$

$$P_{12} = \frac{1}{r_1 S + 1 + \frac{r_1 P_{12}}{[M_2]}}, \quad (24)$$

$$\frac{1}{P_{12}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + \frac{r_1 P_{12}}{[M_2]}. \quad (25)$$

Таким образом, если экспериментальные данные о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси будут описываться уравнениями (17), (22) и (25) (см. схемы б, в, г), тогда теоретически рассчитанные распределения для этих механизмов совпадут, так как  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1}{P_{12}}$ ,

а  $P_{11} = 1 - P_{12}$ . Следовательно, использовать распределение мономеров в сополимере для различия этих механизмов невозможно.

ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄԵՋ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐԻ ԱՐՍԱԾՈՒՄԸ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՈՐՈՇ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Համատեղ պոլիմերի շղթայում մոնոմերների միավորների բաշխումը հանդիսանում է համատեղ պոլիմերի և համատեղ պոլիմերացման ռեակցիայի մեխանիզմը բնութագրող կարևոր պարամետրերից մեկը: Համատեղ պոլիմերացման մեխանիզմի մասին որոշ մանրամասնություններ հայտնի են դառնում, իրբ փորձնականորեն որոշված բաշխումը համեմատվում է ըստ համատեղ պոլիմերացման հաստատունների որոշված բաշխման հետ: Այս աշխատանքում արտածված են ըստ համատեղ պոլիմերացման հետևյալ մեխանիզմների բաշխումը բնորոշող բանաձևեր:

ա) Բացի շղթայի աճի սովորական շորս ռեակցիաներից, տեղի է ունենում նաև աճող շղթայի ծայրային միավորների տեղակալում մոնոմերների մոլե-

կուպներով: Այդ ռեակցիայի վրա ազդում է ծայրային միավորին նախորդող խումբը: բ) Համատեղ պոլիմերում  $M_2$  մոնոմերի միավորներն իրար շեն հաջորդում ( $r_2=0$ ) և լուծիչը, միանալով աճող շղթայի ծայրին, փոխում է շղթայի աճի ռեակցիայի արագության հաստատունները: գ)  $r_2=0$  և լուծիչը տեղակալում է աճող շղթայի ծայրի  $M_2$  մոնոմերի միավորին: դ)  $r_2=0$  շղթայի աճի ռեակցիան  $M_2$  մոնոմերով դարձելի է:

Համատեղ պոլիմերում բ, գ, դ, մեխանիզմներով ընթանալիս մոնոմերների բաշխումը համատեղ պոլիմերի շղթայում լինում է նույնը, եթե այդ մեխանիզմները նկարագրում են նաև համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը ելային խառնուրդի բաղադրությունից:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Высокомогл. соед., А10, 1709 (1968).
2. А. А. Дургарян, Высокомогл. соед. А9, 2335 (1967).
3. А. А. Дургарян, Арм. хим. ж., 23, 490 (1970).