

С. В. КОЗЛОВ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

## СЕЛЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ В РАСТВОРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Селективная адсорбция в растворах полимеров обнаружена и исследована методом светорассеяния <sup>(1)</sup>. Сущность явления заключается в следующем: если используемый растворитель состоит по меньшей мере из двух компонент, концентрации компонент внутри и вне статистического клубка макромолекулы вследствие термодинамического взаимодействия различны. Ясно, что следствием селективной адсорбции является изменение кинетики полимеризационных процессов по сравнению с тем случаем, когда концентрации компонент растворителя (мономера, переносчика и т. д.) в области статистического клубка макромолекулы совпадают с их средней концентрацией во всем макроскопическом объеме. Ниже делается анализ такого изменения.

Рассмотрим полимеризацию в инертном растворителе, когда расстояние между макромолекулами велико по сравнению с их размерами, т. е. их взаимное влияние пренебрежимо мало. Вследствие селективной адсорбции концентрация мономера внутри статистического клубка отлична от средней концентрации во всем макроскопическом объеме \*. Вычислим скорость реакции роста одной макромолекулы:

$$W = \int_V kP(r) M_r dV, \quad (1)$$

где  $P(r)$  — функция распределения активного центра в клубке,  $M_r$  — концентрация мономера в элементарном объеме  $dV$  на расстоянии  $r$  от центра клубка,  $k$  — истинная константа скорости роста, не зависящая от длины цепи и состава среды. С другой стороны, согласно эксперименту для этой же величины имеем:

$$W = k_{\text{эф}} \bar{M}, \quad (2)$$

где  $k_{\text{эф}}$  — эффективная константа скорости роста,  $\bar{M}$  — средняя концентрация мономера во всем макроскопическом объеме.

Отсюда связь эффективной и истинной констант скорости \*\*::

$$f = k_{\text{эф}}/k = \int_V P(r) M_r dV / \bar{M}. \quad (3)$$

Как известно, статистический клубок является в первом приближении гауссовым  $P(r) = (b/\pi^{1/2})^3 e^{-b^2 r^2}$ , где  $b = 3^{1/2} / \alpha \beta^{1/2}$ ,  $\alpha$  — параметр Флори — Фокса,  $\beta$  — приведенная длина связи,  $j$  — степень полимеризации.

Теорию селективной адсорбции в разбавленных растворах полимеров разработали Флори и Шульц <sup>(3)</sup>. Используя решетчатую модель, Шульц и Флори получили для объемных долей мономера, растворителя и сегмен-

\* Мы рассматриваем здесь случай, когда подвижность молекул достаточно высока и диффузионные затруднения отсутствуют, т. е. кинетическую область.

\*\* Здесь предполагается, что растущие макромолекулы являются моодисперсными. В случае произвольного распределения необходимо усреднить выражение (3) по функции распределения активных макромолекул, как это сделано в работе <sup>(6)</sup>.

тов полимера вне и внутри клубка  $v_1, v_2$  и  $v_1', v_2', v_3'$  выражение

$$v_1' / v_1 = 1 - v_3' (1 + AB^{-1}v_2), \quad (4)$$

где  $A \equiv (v_1 - v_2)\chi_{12} + \chi_{13} - l\chi_{23}$ ;  $B \equiv lv_1 + v_2 - 2\chi_{12}v_1v_2$ ;  $l = V_1/V_2$ ,  $V_1$  и  $V_2$  — молярные объемы мономера и растворителя;  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$  и  $\chi_{23}$  — параметры Флора — Хаггинса. В уравнении (4) отброшены члены со степенями  $v_3'$ , начиная со второй, поскольку при  $j \gg 1$   $v_3' \ll 1$ .

Заменяя в (4) объемные доли на концентрации и подставляя (4) в (3), получим:

$$f = 1 - \frac{27}{8\pi^{3/2}} \frac{V_3}{\alpha^3 \beta^{3/2}} (1 + AB^{-1}v_2), \quad (5)$$

где  $V_3$  — молярный объем звена полимера. Для случая  $\chi_{23} = 0$ ,  $\chi_{13} = \chi_{12} = 1,5$ ;  $l = 1$ ,  $V_3/\alpha^3\beta^3 = 1$ ,  $j = 50$  и  $v_1 = 2/3$  расчет по уравнению (5) дает  $f = 0,74$ .

Из уравнения (5) следует, что эффективная константа скорости при  $AB^{-1}v_2 + 1 > 0$  меньше, а при  $AB^{-1}v_2 + 1 < 0$  больше истинной, причем в первом случае эффективная константа увеличивается, а во втором уменьшается с ростом степени полимеризации. В общем случае при изменении объемной доли инертного растворителя эффективная константа скорости может проходить через экстремум. Для случая  $\alpha = \text{const}$ , например, положение экстремума определяется уравнением:

$$\chi_{12} [l(v_1 - v_2) - 2v_2^2 - 2lv_1v_2 + 2\chi_{12}v_2^2] + (\chi_{13} - l\chi_{23} + l - 1)(l - 2\chi_{12}v_2^2) = 0. \quad (6)$$

Так, при  $\alpha = 1$ ,  $l = 1$ ,  $\chi_{13} = 0$ ,  $\chi_{12} = \chi_{23} = 1,5$   $f$  имеет максимум при  $v_2 = 2/3$ , (при  $V_3/\beta^3 = 1$  и  $j = 50$   $f_{\text{max}} = 1,26$ )\*. Экспериментально обнаружено, что скорость полимеризации метилметакрилата (% мин<sup>-1</sup>) в фтор-, хлор-, бром-, иодбензоле, *o*-, *m*-дихлор-, дифторбензоле и в *m*-ди-иодбензоле с уменьшением концентрации мономера проходит через максимум (4, 5). Мы предполагаем, что это явление может быть вызвано селективной адсорбцией.

Селективная адсорбция может также проявляться при совместной полимеризации, что приведет к изменению состава сополимера. Очевидно, что изменение концентрации мономера (передатчика или ингибитора) внутри статистического клубка по сравнению с концентрацией во всем макроскопическом объеме может быть вызвано также образованием межмолекулярных связей (типа водородной связи или комплекса с переносом заряда) мономера и растворителя с макромолекулой.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 XI 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964. <sup>2</sup> Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, М., 1965. <sup>3</sup> A. R. Schultz, P. J. Flory, J. Polym. Sci., 15, 231 (1955). <sup>4</sup> D. B. Anderson, G. M. Burnett, A. C. Gowan, J. Polym. Sci., 1A, 1465 (1963). <sup>5</sup> G. M. Burnett, Progress in Reaction Kinetics, 3, 449 (1965). <sup>6</sup> С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопан, ДАН, 179, 378 (1968).

\* Учет зависимости  $\alpha$  от  $v_2$ , который можно провести только численно, не меняет этого вывода.