

Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ, М. Л. ЕРИЦЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ КАТИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

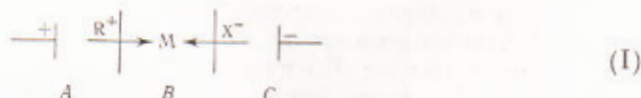
(Представлено академиком Б. А. Долгопловском 15 IX 1970)

Определение элементарных констант скоростей в реакциях ионной полимеризации является одной из основных задач химической кинетики полимеризационных процессов. При ионной полимеризации решение этой задачи осложняется тем, что активные центры постоянно находятся в равновесии с противоионом и определение их истинной концентрации представляет значительную трудность. Метод электродиализа, который был нами ранее использован для изучения кинетики и механизма процессов полимеризации и ионных реакций (¹, ²), позволяет в некоторых случаях исключить равновесие ион \rightleftharpoons ионная пара и провести ионную полимеризацию в неравновесном режиме. Из результатов этих работ вытекала реальная возможность введения в реакционную зону ионной полимеризации ингибитора в равной концентрации с активными центрами, т. е. осуществления псевдоквадратичного обрыва ионной полимерной цепи.

Цель настоящей работы заключалась в изучении катионной полимеризации стирола в условиях псевдоквадратичного обрыва цепи и использовании импульсного ввода в реакционную зону активных центров полимеризации и ионного ингибитора для определения констант роста и обрыва цепи.

Импульсные методики широко применяются для определения элементарных констант процессов радикальной полимеризации в случае квадратичного обрыва цепи (³, ⁴). Метод электродиализа позволяет создать аналогичные условия для ионной полимеризации, однако при этом возникают некоторые специфические ограничения.

Рассмотрим схему катионной полимеризации, проводимой в трехкамерном электродиализаторе,



A, B и C — анодная, центральная и катодная камеры электродиализатора. В камере A находится раствор катализатора, содержащий свободные карбокатионы (например, система $\text{Ph}_2\text{CCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$). В центральной камере — раствор мономера и инертной по отношению к нему соли (например, NH_4ClO_4). В камере C находится только раствор соли типа NR_4X , где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , которые необратимо вступают в реакцию с карбокатионом $-\text{R}^+ + \text{X}^- \rightarrow -\text{RX}$.

При наложении электрического поля на электроды в центральную камеру с одной стороны будут поступать свободные карбокатионы и инициировать процесс полимеризации, с другой стороны — анионы X^- , которые служат ингибитором катионной полимеризации. Так как поток ионов в обе стороны при использовании инертных мембран может быть примерно одинаков (⁵, ⁶), то в центральной камере создается равенство $[\text{R}^+] \simeq [\text{X}^-]$.

что кинетически будет выражаться в квадратичном обрыве полимерной цепи. Тогда можно записать для концентрации ионов R^+ в центральной камере

$$\frac{dR^+}{dt} = \frac{i}{2F} \frac{10^3}{V} - K_{\text{обр}} [R^+] [X^-], \quad (1)$$

при $[R^+] = [X^-]$ и $dR^+ / dt = 0$ получим

$$[R^+] = \frac{1}{K_{\text{обр}}^{1/2}} \left(\frac{i \cdot 10^3}{2FV} \right)^{1/2}, \quad V_P = \frac{K_P}{K_{\text{обр}}^{1/2}} \left(\frac{i \cdot 10^3}{2FV} \right)^{1/2} M,$$

т. е. скорость полимеризации будет пропорциональна выражению $\left(\frac{i \cdot 10^3}{2FV} \right)^{1/2}$

Из рис. 1 видно, что такая зависимость действительно имеет место. Обратная величина средней степени полимеризации $1/P$ также линейно зависела от величины $\left(\frac{i \cdot 10^3}{2FV} \right)^{1/2}$ (рис. 1). Выполнение этих зависимостей подтверждает наличие квадратичного обрыва полимерной цепи катионной полимеризации, проводимой указанным способом.

Однако уравнение (1) справедливо лишь в случае равномерного распределения ионов R^+ и X^- по объему центральной камеры. Для этого мы

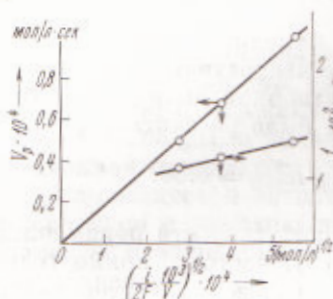


Рис. 1

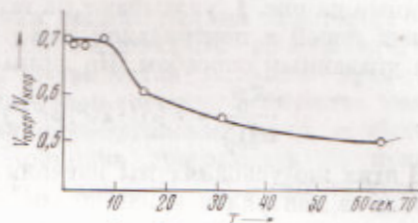


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости и обратной средней степени полимеризации стирола в нитротетале при 20°C от величины $(i \cdot 10^3 / 2FV)^{1/2}$

Рис. 2. Зависимость $V_{\text{пер}} / V_{\text{обр}}$ от величины периода подачи импульса напряжения на электроды электролизатора

проводили перемешивание раствора центральной камеры током аргона. Специальные опыты показали, что удельная скорость полимеризации не меняется при увеличении расстояния между мембранами от 0,5 до 1 см. Кроме того, движение ионов под действием электрического поля тоже должно приводить к перемешиванию ионов R^+ и X^- в объеме центральной камеры. Рассмотрим те условия, при которых это выполняется.

Общий поток ионов в центральной камере можно описать уравнением

$$j = eE(\mu_{R^+}[R^+] + \mu_{X^-}[X^-]), \quad (2)$$

где e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля (в/см), μ_{R^+} и μ_{X^-} — подвижности ионов R^+ и X^- , а $[R^+]$ и $[X^-]$ их концентрации. Так как электрический ток в ходе электролиза поддерживается постоянным, то $j = \text{const}$ по времени.

Изменение концентрации ионов R^+ по мере их движения в электрическом поле от одной мембраны до другой будет равно при наличии реакции с X^- следующему выражению:

$$\mu_{R^+} E dR^+ / dx = -k[R^+][X^-], \quad (3)$$

где k — константа скорости реакции $R^+ + X^- \rightarrow RX$. Совместное решение уравнений (2) и (3) дает выражение распределения концентрации $[R^+]$

по мере удаления от мембраны на расстояние

$$R_x^+ = b\beta e^{-\alpha x} / (1 + \beta e^{-\alpha x}), \quad (4)$$

где b и β — постоянные величины, определяемые граничными концентрациями R_0^+ и X^- , $\alpha = \left[R_0^+ + \frac{\mu_{X^-}}{\mu_{R^+}} X_0^- \right] \frac{k}{E\mu_X}$. Очевидно, что R_x^+ будет мало меняться в зависимости от x , если показатель степени αx будет мал ($\alpha x \ll 1$). При близких значениях подвижностей ионов μ_{R^+} и μ_{X^-} это будет означать, что $[R_0^+ + X_0^-] \frac{kx}{E\mu_X} \ll 1$, где $[R_0^+ + X_0^-]k = 1/\tau_{\frac{1}{2}}$, а $\tau_{\frac{1}{2}}$ — время полупревращения бимолекулярной реакции $R^+ + X^-$ и $x/E\mu_X = t_{\text{пр}}$, где $t_{\text{пр}}$ — время прохождения ионом расстояния x . Тогда равномерное распределение ионов по объему центральной камеры, т. е. вдоль x , будет выполняться при $t_{\text{пр}} \ll \tau_{\frac{1}{2}}$. При расстоянии между мембранами $x = 5$ мм и $E = 1$ кв/см, $\mu_{(R^+)(X^-)} \approx 100$ см²/в·сек, получим $t_{\text{пр}} = 0,5$ сек., т. е. время полупревращения бимолекулярной реакции должно быть больше, чем 0,5 сек. Если концентрация $[R_0^+] \approx 10^{-8} - 10^{-5}$ мол/л и $k = 10^8$ л/моль·сек, то $\tau_{\frac{1}{2}} \approx 1 - 10$ сек., т. е. $t_{\text{пр}} < \tau_{\frac{1}{2}}$. При этом будет устанавливаться достаточно равномерное распределение ионов R^+ и X^- по объему центральной камеры только за счет движения ионов под действием электрического поля.

Таким образом, проведенные расчеты и линейные зависимости, приведенные на рис. 1, указывают на выполнение квадратичного обрыва полимерных цепей в центральной камере при катионной полимеризации стирола указанным способом. По данным рис. 1 было рассчитано отношение

$$\frac{K_p}{K_{\text{обр}}^{1/2}} = V_p (i \cdot 10^3 / 2FV)^{1/2} \frac{1}{M}, \quad K_p / K_{\text{обр}}^{1/2} = 0,36.$$

В этих же условиях мы изучали зависимость скорости полимеризации стирола в центральной камере по схеме (I) от частоты прямоугольного импульса напряжения с равными временами темнового и светового интервалов. Эти данные приведены на рис. 2. Видно, что $V_{\text{прер}} / V_{\text{нспр}}$ в зависимости от частоты импульса меняется примерно от 0,7 до 0,5 при уменьшении частоты импульса, что соответствует известным расчетам (3, 4).

Точка перегиба на полученной кривой соответствует средней времени жизни τ ионных активных центров. Зная τ , можно рассчитать отношение $K_p / K_{\text{обр}}$ по уравнению $K_p / K_{\text{обр}} = \tau V_p / M$. Отношение $K_p / K_{\text{обр}}$ оказалось равным $1,9 \cdot 10^{-2}$.

По отношениям $K_p / K_{\text{обр}}^{1/2}$ и $K_p / K_{\text{обр}}$ были рассчитаны значения K_p и $K_{\text{обр}}$, которые соответственно равны 66 и $3,5 \cdot 10^4$ л/моль·сек.

Таким образом, из полученных результатов видно, что, проводя ионную полимеризацию в условиях электролиза, можно осуществить квадратичный обрыв активных центров и использовать импульсный ввод активных центров одновременно с ионным ингибитором для определения элементарных констант роста и обрыва цепи. Отметим, что при обрыве цепи в этих условиях, естественно, не происходит удвоения молекулярного веса полимерной цепи, как это имеет место при радикальной полимеризации в случае истинного квадратичного обрыва.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
7 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. С. Дьячковский, Д. М. Егизарян и др., ДАН, 182, 1105 (1968).
² Ф. С. Дьячковский, М. Л. Ерицян, Кинетика и катализ, 12, 66 (1971). ³ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. ⁴ С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965. ⁵ Т. С. Джабиев, Ф. С. Дьячковский, А. Л. Хамраева, Высокомолекулярное соед., 11, А, 1659 (1969). ⁶ Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский и др., ДАН, 148, 122 (1963).