

В. Г. ШЕВЧЕНКО, А. Т. ПОНОМАРЕНКО,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Особенность ионной полимеризации с момента подачи внешнего напряжения заключается в том, что рост полимерных цепей и пространственное перераспределение ионов (^{1, 2}), в общем случае макроионов и противоионов, происходит одновременно. Необходимым шагом в установлении причин изменения в электрическом поле динамики процесса (³⁻⁵) и молекулярного веса полимера во всем реакционном объеме (^{3, 5}) или в отдельных его частях (⁶) является нахождение взаимосвязи между W_E/W_0 (W_0 и W_E — скорость полимеризации до и после подачи напряжения), степенью диссоциации активных центров α , отношением констант скоростей роста ξ на ионах k_p'' и ионных парах k_p' и отношением подвижностей макроионов и противоионов $\mu = \mu_p/\mu_n$. В практическом аспекте это важно потому, что открываются возможности использования найденных в электрическом поле эффектов при трактовке механизма и выборе условий полимеризации в обычных условиях. Получению количественных соотношений между указанными параметрами, их анализу и экспериментальному подтверждению выдвинутых представлений посвящена настоящая работа.

Для обнаружения эффектов поля при расчетных напряжениях $E = 0,1-5$ кв/см разработано несколько методик. Авторы (^{3, 4}) проводят исследования, подавая напряжение непосредственно после смешения реагентов. Анализ полученных при этом результатов затруднен, поскольку отношение W_E/W_0 может меняться не только за счет накопления объемного заряда в системе (^{7, 8}), но и вследствие изменения эффективности первичного и вторичного — электрохимического инициирования полимеризации.

В наших работах (^{5, 6}) отдается предпочтение подаче напряжения после достижения максимальной скорости полимеризации, имея в виду, что к этому моменту в системе устанавливается равновесие, главным образом между растущими макроионами p , противоионами n и соответствующими неионными формами активных центров c : $c \xrightleftharpoons[k_{-i}]{k_i} p+n$.

Для нахождения соотношений между W_E/W_0 и α , ξ и μ примем, что уменьшение средней по объему концентрации i -ионов подчиняется уравнению $i_E = i_0 e^{-t/\tau_i}$, где $\tau_i = l^2/\mu_i E$ (для ячеек с плоскопараллельными электродами) или $\tau_i = \frac{r_2^2 \ln r_2/r_1}{2\mu_i E}$ (для ячеек с коаксиальными электродами).

Такое приближение справедливо до тех пор, пока ионы с наибольшей подвижностью не достигнут электрода и в системе не накопится объемный заряд, затрудняющий дальнейший отвод i -ионов. Тогда можно записать уравнение (без учета диффузионных и конвективных потоков) для концентраций n_E , p_E и c_E , которые отражают изменение их распределения:

$$n_E = c_0 \alpha e^{-t/\tau_n}; \quad p_E = \frac{c_0 [(1-\alpha)/\alpha] e^{-t/\tau_p}}{1 + [(1-\alpha)/\alpha] e^{-t/\tau_n}}; \quad c_E = \frac{c_0 e^{-t/\tau_n}}{1 + [(1-\alpha)/\alpha] e^{-t/\tau_n}}, \quad (1)$$

где τ_n и τ_p — времена перераспределения n - и p -ионов.

Если $\tau_p \gg \tau_n$, ожидается накопление объемного заряда, состоящего из растущих макроионов. В этом случае содержание неонных форм активных центров s - и n -ионов в реакционном объеме будет понижаться. На рис. 1 представлен результат численного решения уравнения (1) для p_E в виде отношения p_E/p_0 от μ . Видно, что с повышением $\mu = \mu_p/\mu_n$ отношение p_E/p_0 возрастает особенно существенно при малых значениях α . То, что отношение $p_E/p_0 > 1$ только в области $\alpha < \alpha^*$ (α^* — критическая степень диссоциации активных центров), указывает на возможность повышения содержания p -ионов в реакционном объеме из-за различия подвижностей p - и n -ионов

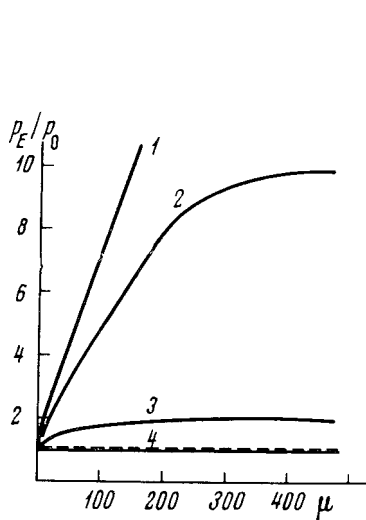


Рис. 1

Рис. 1. Влияние μ на отношение p_E/p_0 (при $x=0,02$): 1 — $\alpha=10^{-3}$; 2 — $\alpha=0,1$; 3 — $\alpha=0,5$; 4 — $\alpha=0,98$

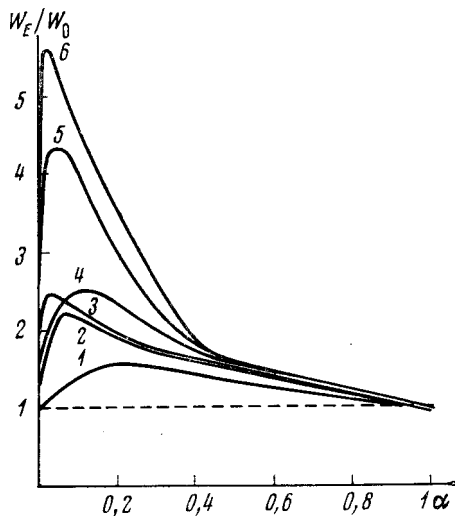


Рис. 2

Рис. 2. Изменение W_E/W_0 в зависимости от степени диссоциации активных центров ($x=0,02$): 1, 4 — $\xi=10$; 2, 5 — $\xi=10^2$; 3, 6 — $\xi=10^3$; 1—3 — $\mu=50$; 4—6 — $\mu=100$; 1—3 — $t/\tau_n=1$; 4—6 — $t/\tau_n=2$

вследствие смещения равновесия $s \rightleftharpoons p+n$ вправо, которое следует за перераспределением ионов.

При этом время t_p установления равновесия $s \rightleftharpoons p+n$ намного меньше времени τ_n перераспределения ионов. Так, при $l=1$ см, $\mu \approx 10^{-5}$ см²/в·сек и $E=10^3$ в/см, $\tau_n = l^2/\mu_n E \sim 10^2$ сек. При $k_0 \sim 10^{-8}$ мол/л, $c_0 \sim 10^{-4}$ мол/л, а $k_{-1} = (\mu_n + \mu_p) 4\pi e/\epsilon$, что справедливо для неполярных сред (°), оценки дают $t_p \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ сек. Таким образом, при перераспределении ионов концентрации s , p и n , можно считать, удовлетворяют соотношению $p_0 \cdot n_0/c_0 = p_E \cdot n_E/c_E$.

Естественно, что с ростом α , особенно в области $\alpha \geq \alpha^*$, вклад перераспределения n -ионов в изменение α будет уменьшаться, поэтому $p_E/p_0 \leq 1$. Таким образом, величина отношения p_E/p_0 определяется в первую очередь параметрами α и μ . В реальных системах подвижности μ_n и μ_p , по-видимому, изменяются в ходе полимеризации. За счет роста размеров макроионов, согласно литературным данным (10), их подвижность будет убывать. Имеются сведения, что присутствие макромолекул в растворе в малой степени отражается на подвижности (11) ионов солей (для сравнения см. (12)). Сообщается, что за 1—5 мсек. при $E=10$ кВ/см ионы малых размеров в растворах полиэлектролитов удаляются от полиона на расстояние в несколько тысяч Å (13). С помощью уравнения (2)

$$\frac{W_E}{W_0} = \frac{e^{-\mu x} + (\xi e^{-x} - e^{-\mu x}) \alpha + \psi}{(\xi - 1)(1 - e^{-\mu x}) \alpha^2 + (1 + \xi e^{-\mu x} - 2e^{-\mu x}) \alpha + e^{-\mu x}}, \quad (2)$$

численное решение которого представлено на рис. 2, можно установить, при каких сочетаниях величин ξ , α и μ (если $\psi=0$), отношение $W_E/W_0 > 1$ или $W_E/W_0 < 1$ (в этом выражении $x=t/\tau_p$ — параметр, учитывающий перераспределение макроионов, ψ — член, учитывающий вторичное иницирование). Варьируя α повышением, например, диэлектрической проницаемости среды ϵ , отношение W_E/W_0 можно менять в самых широких пределах. В области $\alpha \approx 1$ скорость полимеризации в поле будет уменьшаться. Таким образом, W_E/W_0 зависит от конкретных значений ξ , α и μ , однако α в большей степени определяет направление эффекта, а μ — его величину и время перехода к новой W_E .

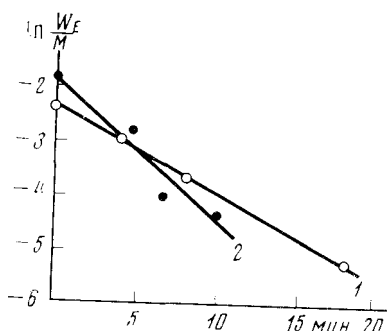


Рис. 3

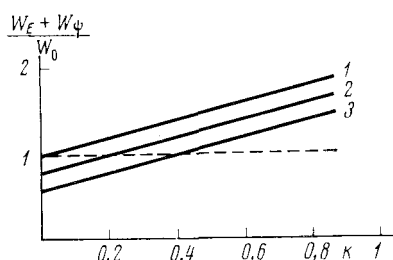


Рис. 4

Рис. 3. Изменение $\ln(W_E/M)$ во времени после подачи напряжения при торможении полимеризации. 1 — $[DO]=6$ мол/л + $[(C_6H_5)_3CSbF_6]=2,8 \cdot 10^{-6}$ мол/л; 2 — $[стирол]=1,2$ мол/л + $[(C_6H_5)_3CSbF_6]=1,2 \cdot 10^{-5}$ мол/л; растворитель — ДХЭ, 25°

Рис. 4. Зависимость $(W_E + W_\psi)/W_0$ от коэффициента вторичного иницирования ($\alpha=1$): 1 — $e^{-x}=1$, $t/\tau_p=0$; 2 — $e^{-x}=0,08$, $t/\tau_p=0,12$; 3 — $e^{-x}=0,6$, $t/\tau_p=0,5$

Для проверки выдвинутых представлений нами проведено исследование полимеризации 1,3-диоксолана (ДО) в присутствии $(C_2H_5)_2OBF_3$, $SnCl_4$ и $(C_6H_5)_3CSbF_6$. Методика исследований кратко описана ранее (⁵, ⁶).

В системе ДО — $(C_2H_5)_2OBF_3$ не наблюдалось изменения скорости ($W_E/W_0=1$). В присутствии $SnCl_4$ скорость полимеризации ДО увеличивалась ($W_E/W_0=1,6$). Два различных результата получены в третьей системе. Так, если полимеризация протекала в 1,2-дихлорэтано (ДХЭ) со скоростью 0,25 мол/л·мин, после подачи напряжения процесс практически прекращался через 10–15 мин. и тем раньше, чем раньше подавалось напряжение. Когда же за счет повышения концентрации катализатора максимальная скорость увеличивалась до 0,6 мол/л·мин, отношение $W_E/W_0=1$, и за 10–15 мин. достигалась конечная для данной системы глубина реакции (при обеих концентрациях $(C_6H_5)_3CSbF_6$, согласно кондуктометрическим данным, $\alpha \approx 1$).

Следовательно, во втором случае торможения полимеризации не наблюдалось, поскольку процесс завершался раньше, чем изменение распределения макроионов и противоионов начинало играть заметную роль.

В перечисленных выше каталитических системах найдена также корреляция между α и отношением $[\eta]^+ / [\eta]_0$ ($[\eta]_0$ и $[\eta]^+$ — характеристические вязкости полимера в основном объеме и в прианодной зоне). В присутствии $(C_2H_5)_2OBF_3$ отношение $[\eta]^+ / [\eta]_0=1,1$, а $\alpha=10^{-4}$. Отношение $[\eta]^+ / [\eta]_0$ повышалось в системе ДО — $SnCl_4$ ($\alpha \approx 10^{-2}$) до 1,4–1,5. Для опытов с $(C_6H_5)_3CSbF_6$, в которых наблюдалось торможение полимеризации, характерно отношение $[\eta]^+ / [\eta]_0=3$.

Если после подачи напряжения скорость полимеризации в этой системе не менялась, $[\eta]^+ / [\eta]_0=0,7$.

Заслуживает отдельного рассмотрения вопрос о роли вторичного иницирования при осуществлении полимеризации в поле. Выражения для ψ

можно получить, приняв, что из части противоионов n , разряжающихся на электроде, образуются вторичные активные центры. Изменение их концентрации при этом $\Delta n = n_0 - n = n_0(1 - e^{-t/\tau_n})$. С учетом последнего уравнение скорости полимеризации примет вид $W_E + W_\psi = (k_p' c_E + k_p'' p_E + k_\psi k \Delta n) M$, где k_ψ — константа скорости роста на вторичных активных центрах, k — коэффициент вторичного инициирования. Тогда $\psi = \xi k \alpha \cdot (1 - e^{-\mu x}) [e^{-\mu x} + \alpha(1 - e^{-\mu x})]$. Можно ожидать, по-видимому, что наибольший вклад вторичного инициирования будет при $\alpha \approx 1$. Тогда приближенное выражение для отношения скоростей $(W_E + W_\psi)/W_0 \approx e^{-x} + k$, а отношение суммарной скорости полимеризации в поле при наличии вторичного инициирования и без него запишется

$$\frac{W_E + W_\psi}{W_E} = 1 + k e^{-x} \alpha. \quad (3)$$

Как следует из (3), вклад вторичного инициирования начинает играть заметную роль при $\alpha > 0,1$. С помощью рис. 4 демонстрируется графическая зависимость $(W_E + W_\psi)/W_0$ от k при условии, что $\alpha = 1$.

Если макроионы не отводятся (рис. 4, 1), что соответствует условию $e^{-x} = 1$, ожидается небольшое повышение скорости при любых значениях k . Во всех других случаях (рис. 4, 2, 3) при $\alpha = 1$ должно наблюдаться торможение полимеризации, даже если $k = 0,2 - 0,4$. Следовательно, вторичное инициирование может вносить некоторый вклад в наблюдаемое изменение скорости полимеризации в электрическом поле, главным образом при высоких значениях α .

Действительно, в системе стирол — $(C_6H_5)_3CSbF_6$ — ДХЭ скорость процесса резко уменьшалась, и в дальнейшем полимеризация протекала со скоростью, гораздо меньшей, чем до подачи напряжения $((W_E + W_\psi)/W_0 \approx 0,1)$. Замена растворителя ДХЭ на бензол приводила к тому, что $\alpha \approx 10^{-5}$; соответственно, скорость полимеризации не менялась ($W_E/W_0 = 1$). Расчет показал, что в первом случае лишь около 10% противоионов превращается во вторичные активные центры. Тот факт, что электрохимически иницированная полимеризация стирола и ДО в ДХЭ протекала в присутствии $(C_4H_9)_4NSbF_6$ в анодном пространстве, указывает, по-видимому, на участие анионов SbF_6^- в образовании вторичных активных центров при осуществлении каталитической полимеризации в электрическом поле.

Следовательно, основной вклад в изменение динамики ионной полимеризации и молекулярного веса полимера в электрическом поле вносит изменение пространственного распределения растущих макроионов и противоионов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Губкин, Физика диэлектриков. М., Высшая школа, 1971, стр. 30.
- ² J. C. Filippini, J. Phys. Appl. Phys., v. D8, 201 (1975).
- ³ N. Ise, Adv. Polym. Sci., v. 6, 347 (1969).
- ⁴ P. Giusti, Makromol. Chem., v. 175, № 4, 1157 (1974).
- ⁵ А. Т. Пономаренко, Л. А. Ткаченко, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 196, 393 (1971).
- ⁶ А. Т. Пономаренко, Л. А. Ткаченко, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., т. Б14, 155 (1972).
- ⁷ Г. В. Карачевцев, И. К. Ларин, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, т. 2, 524 (1969).
- ⁸ Г. В. Карачевцев, И. К. Ларин и др., Химия высоких энергий, т. 4, 277 (1970).
- ⁹ P. Debye, Trans. Electrochem. Soc., v. 82, 265 (1942).
- ¹⁰ Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., т. А10, № 10, 2382 (1968).
- ¹¹ Г. Моравец, Макромолекулы в растворе. М., «Мир», 1967, стр. 239.
- ¹² Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., т. А10, № 4, 730 (1968).
- ¹³ F. E. Bailey, A. Patterson jr., R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 1845 (1952).