

IV. РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для неё, в принципе, характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров. Предполагая, что активность радикалов роста определяется лишь типом *концевого звена*, следует учитывать четыре элементарные реакции роста:

Реакция роста	Скорость реакции роста
$\sim R_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim R_{11}^\bullet$	$k_{11}[R_1^\bullet][M_1]$
$\sim R_1^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim R_{12}^\bullet$	$k_{12}[R_1^\bullet][M_2]$
$\sim R_2^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim R_{21}^\bullet$	$k_{21}[R_2^\bullet][M_1]$
$\sim R_2^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim R_{22}^\bullet$	$k_{22}[R_2^\bullet][M_2]$

где M_i — мономер i -ого типа; $\sim R_j$ — макрорадикал, оканчивающийся звеном M_j , а k_{ij} — константа скорости присоединения M_j мономера к радикалу $\sim R_i$. Рассматриваемая модель получила название "*модель концевого звена*" сополимеризации.

Кинетическая обработка приведенной реакционной схемы в квазистационарном приближении позволяет установить связь между составом сополимеров и составом исходной смеси мономеров. В *квазистационарном состоянии* концентрации радикалов $\sim R_1^\bullet$ и $\sim R_2^\bullet$ постоянны, т.е. скорости перекрестного роста цепи равны между собой:

$$k_{12}[R_1^\bullet][M_2] = k_{21}[R_2^\bullet][M_1] \quad (21)$$

Скорости превращения мономеров при сополимеризации описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[R_1^\bullet][M_1] + k_{21}[R_2^\bullet][M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[R_1^\bullet][M_2] + k_{22}[R_2^\bullet][M_2] \end{aligned} \quad (22)$$

Из отношения скоростей этих реакций с учетом условия стационарности для концентраций радикалов (21) несложно получить следующее выражение,

характеризующее на начальных стадиях превращения, когда без большой ошибки можно положить концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ величинами постоянными, зависимость состава получаемого сополимера от состава мономерной смеси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]} \quad (23)$$

где $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, а $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$, так называемые константы сополимеризации. Они

представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу "своего" и "чужого" мономеров. Значение r_1 и r_2 зависят от химической природы реагирующих мономеров. Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через f_1 и f_2 мольные доли сомономеров в смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли звеньев M_1 и M_2 в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (24)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} \quad (25)$$

Комбинируя (23) – (25), получаем:

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \\ F_2 &= \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \end{aligned} \quad (26)$$

Система уравнений (26) эквивалентна уравнению (23) и позволяет выразить состав сополимера в мольных долях.

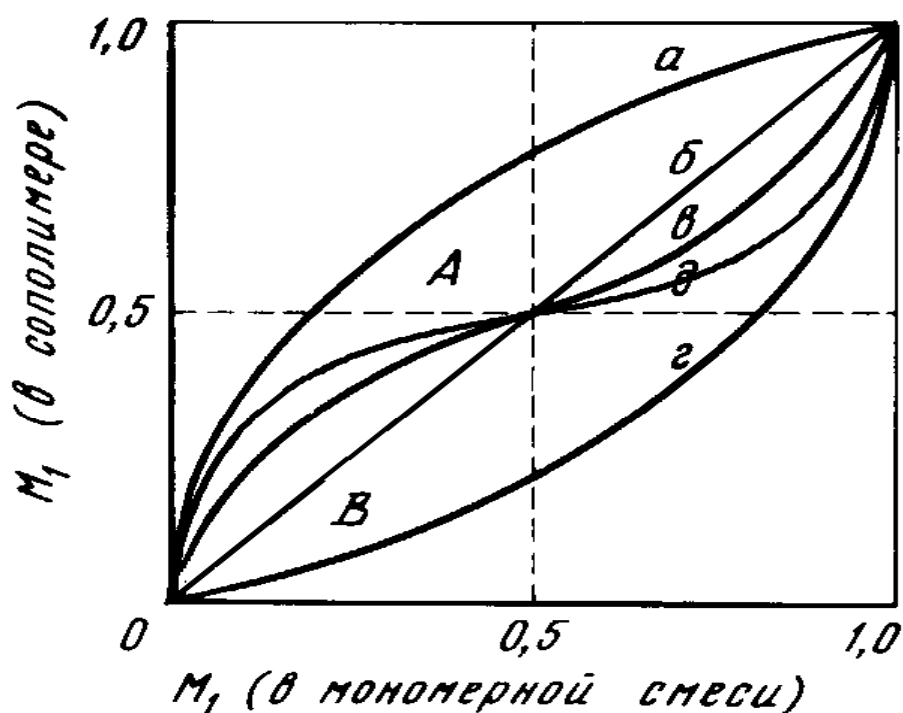


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров.

Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров удобно характеризовать диаграммой "состав мономерной смеси - состав сополимера" (рис. 3). Форма кривых на диаграмме составе зависит от значений r_1 и r_2 . При этом возможны следующие случаи: 1) $r_1=r_2=1$, т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в реакционной смеси состав сополимера равен составу исходной смеси (прямая б), 2) $r_1>1$ и $r_2<1$, т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в исходной смеси сополимер обогащен звеньями M_1 (кривая а), 3) $r_1<1$ и $r_2>1$, т.е. для всех исходных соотношений концентраций мономеров сополимер обогащен звеньями M_2 (кривая г), и наконец, 4) $r_1<1$ и $r_2<1$, т.е. при малых содержаниях M_1 в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями M_1 , а при больших — звеньями M_2 (кривые в и д). В последнем случае наблюдается склонность к чередованию в сополимере звеньев M_1 и M_2 , которая тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2 . Случай $r_1>1$ и $r_2>1$, которому должна соответствовать тенденция к отдельной полимеризации мономеров в смеси, обычно на практике не реализуется.

Величины r_1 и r_2 могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 при

радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и очень мало меняются с температурой.

Рассмотрение величин r_1 и r_2 в рамках теории идеальной радикальной реакционной способности приводит к заключению, что $r_1 * r_2 = 1$, т.е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Имеется ряд систем, для которых это условие хорошо оправдывается на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайно. Однако для многих систем $r_1 * r_2 < 1$. Это отклонение связано с влиянием полярных и пространственных факторов, которые обуславливают тенденцию мономерных звеньев M_1 и M_2 к чередованию в макромолекулах. В таблице 4 в качестве примеров приведены значения констант сополимеризации и их произведений для некоторых пар мономеров.

"Схема Q - e" Алфрея - Прайса. Учет полярных факторов был сделан в рамках полуэмпирической схемы, называемой схемой "Q-e", в которой принимают, что $k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j)$, где P_i и Q_j — параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере (j) и радикале (i), согласно теории идеальной радикальной

Таблица 4. Константы радикальной сополимеризации некоторых мономеров.

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$
1,40	Бутадиен	0,80		1,12
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Винилацетат	55,0	0,01	0,55
Стирол	Малеиновый ангидрид	0,01	0	0
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,70	0,39
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,08	0,75

реакционной способности. Величины e_i и e_j учитывают поляризацию реагирующих мономеров.

Тогда:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad (27a)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad (276)$$

Используя эту схему, удалось оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров. За стандартный мономер был принят *стирол* со значениями $Q=1$, $e = -0,8$. При сополимеризации стирола с другими мономерами (M_j) последние были охарактеризованы своими значениями Q_j и e_j , что дало возможность предсказать поведение этих мономеров в реакциях сополимеризации с другими мономерами, для которых также были установлены значения Q и e . Хотя схема " $Q-e$ " пока не имеет полного теоретического обоснования, с практической точки зрения она оказалась полезной. Значения Q и e большинства мономеров собраны в справочной литературе.

Свойства сополимеров зависят не только от среднего состава, но и от характера распределения звеньев в макромолекулах и от композиционной однородности продуктов сополимеризации. Так, при одном и том же среднем составе сополимера свойства последнего могут значительно изменяться в зависимости от характера распределения звеньев в цепи сополимера, например, при составе 1:1, звенья могут распределяться хаотически (статистический сополимер), либо возможно строгое чередование звеньев обоих типов (чередующийся сополимер), либо образуя последовательности звеньев каждого типа (блок-сополимеры). Для характеристики распределения звеньев в цепи сополимеров используют функцию распределения подобно тому, как функция ММР позволяет характеризовать полидисперсность гомополимеров. В простейшем случае, для известной схемы реакции роста, заданного состава мономерной смеси и констант сополимеризации, можно найти вероятности образования той или иной последовательности мономерных звеньев. Так относительные вероятности образования диад типа ii и ij можно найти из следующих соотношений:

$$P_{ii} = \frac{k_{ii} [R_i] [M_i]}{k_{ii} [R_i] [M_i] + k_{ij} [R_i] [M_j]} \quad \text{и}$$

$$P_{ij} = \frac{k_{ij} [R_i] [M_j]}{k_{ii} [R_i] [M_i] + k_{ij} [R_i] [M_j]} \quad (28)$$

В свою очередь эти вероятности позволяют рассчитать вероятности образования последовательностей, содержащих любое количество звеньев того или иного типа. Из определения величин P_{ii} и P_{ij} следует, что они могут быть рассчитаны при известных значениях констант сополимеризации и составе сомономерной смеси. Третья важнейшая характеристика сополимера – его композиционная однородность – характеризует отклонение состава произвольно выбранной цепи от среднего состава всего образца. Количественной мерой композиционной однородности служит величина ее дисперсии.