

대칭성 디비닐 화합물의 가교공중합에 대한 속도론적 취급

鄭 鎮 喆

韓國科學技術研究所 高分子研究室

(1977년 4월 12일 접수)

Kinetische Theorie der Vernetzenden Copolymerisation von Symmetrischen Divinylverbindungen

Jin Chul Jung

*Polymer Lab.,
Korea Institute of Science & Technology,
Seoul, Korea*

(Received April 12, 1977)

요 약 : 대칭성 디비닐 단량체를 모노비닐 화합물과 가교공중합시키면 공중합체에 매달린 이중결합이 생긴다. 이 이중결합의 반응성이 디비닐 단량체에 있는 이중결합의 반응성과 동일하다는 가정하에 대칭성 디비닐 화합물의 가교공중합 이론을 유도하고 두가지 경우에 대하여 계산예를 보였다.

Zusammenfassung : In der vorliegenden Arbeit wurde die kinetische Theorie der vernetzenden Copolymerisation von symmetrischen Divinylverbindungen mit zwei voneinander unabhängigen Doppelbindungen mit einfach ungesättigten Monovinylmonomeren behandelt und die Gleichungen wurden integriert. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die anhängenden Doppelbindungen gleich so schnell reagieren wie die Doppelbindungen des Divinylmonomeren. Es wurden zwei Beispielrechnungen ausgeführt.

1. Einleitung

Es ist eine gut bekannte Tatsache, daß man bei der Copolymerisation von Divinyl- mit Monovinylverbindungen bis zu höheren Umsätzen dreidimensional vernetzte Polymere erhält. Bereits seit längerer Zeit haben solche Polymeren sowohl in den theoretischen Untersuchungen als auch in der Technik an Bedeutung gewonnen.

Bei der einfachen binären Copolymerisation zweier Monovinylverbindungen läßt sich die Zusammensetzung der Copolymeren relativ einfach aus der sogenannten Copolymerisationsgleichung berechnen, wenn man die Zusammensetzung der Monomermischung und die zwei Copolymerisationsparameter kennt, die nach den bekannten Methoden von Fineman und Ross¹ oder von Lewis und Mayo² bestimmt werden können.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_1]} \quad (1)$$

Bei der vernetzenden Copolymerisation von Divinyl- mit Monovinylverbindungen verkompliziert sich die Kinetik jedoch dadurch, daß bei der Copolymerisationsreaktion an Polymerketten anhängende Doppelbindungen durch einseitige Reaktion von den Divinylmolekülen entstehen. Diese anhängenden Doppelbindungen sind auch polymerisierbar, so daß sie bei solchem Copolymerisationssystem als ein drittes Monomeres fungieren. Dies führt dazu, daß sich im allgemeinen die Copolymerisation von Divinyl- mit Monovinylverbindungen kinetisch wie eine ternäre Polymerisation behandeln läßt. Für die Beschreibung einer Terpolymerisation braucht man jedoch sechs binäre Copolymerisationsparameter, so daß vollständige Integration der Terpolymerisationsgleichung unmöglich ist³. Daher hat man bisher unter verschiedenen Annahmen einige Vereinfachungen³ eingeführt.

In kinetischer Hinsicht kann man Divinylver-

bindungen in zwei Kategorien einteilen; unsymmetrische und symmetrische. Im Gegensatz zu den unsymmetrischen haben die symmetrischen Divinylmonomeren in der Kinetikbeschreibung Vereinfachungen zu erlauben.

Die symmetrischen Divinylverbindungen kann man ferner wie folgt einteilen:

- 1) Direkt oder indirekt konjugierte (Butadien oder 4-Divinylbenzol)
- 2) Ringschließend polymerisierbare (Acryl- oder Methacrylsäureanhydrid)
- 3) Divinylmoleküle mit zwei voneinander unabhängigen, nicht konjugierten Doppelbindungen (Äthylenglykoldimethacrylat)

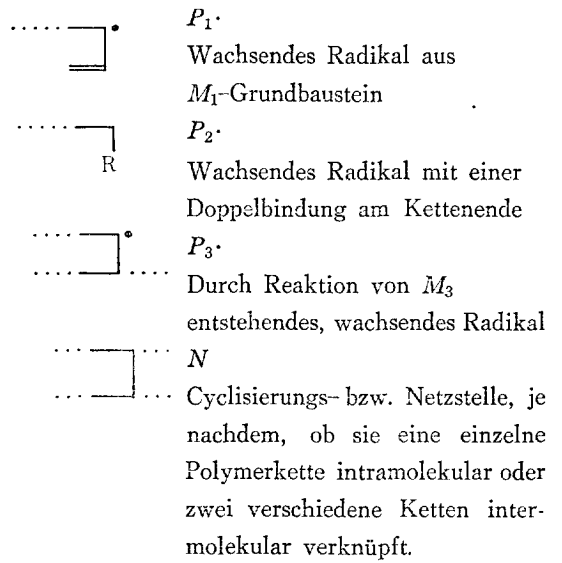
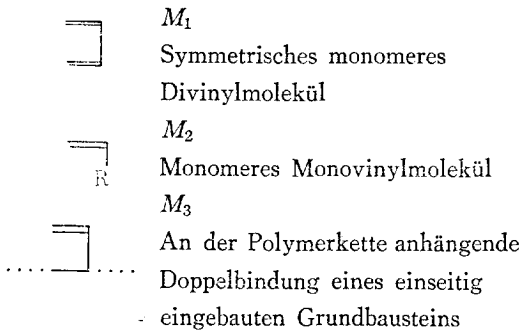
Die ringschließend polymerisierbaren Divinylmonomeren können keine vernetzten sondern linearen Polymeren liefern, und sie brauchen hier nicht diskutiert zu werden. Im Vergleich zu den konjugierten Divinylverbindungen, deren Kinetik auch der Terpolymerisationskinetik entspricht, da die daraus entstehenden anhängenden Doppelbindungen durch Auflösung der Konjugation andere Polymerisationsreaktivität besitzen als die des Monomeren, kann die Polymerisation von symmetrischen Divinylverbindungen mit voneinander unabhängigen Doppelbindungen jedoch mit einfacherem reaktionskinetischem Schema beschrieben werden, sofern man davon ausgehen darf, daß alle Doppelbindungen gleich reaktionsfähig sind, und zwar unabhängig davon, ob die Doppelbindungen zu der monomeren Divinylverbindung oder zu daraus entstandenen, am Polymeren anhängenden Vinylgruppen gehören. Über die Berechtigung dieser vereinfachenden Annahme hat man jedoch recht lange umstritten⁴⁻⁶. Heute wird im allgemeinen in der Literatur⁶⁻⁸ die Polymerisationsreaktivität der anhängenden Doppelbindungen mit derjenigen symmetrischen Divinylverbindung gleich gesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der radikalischen Copolymerisation von symme-

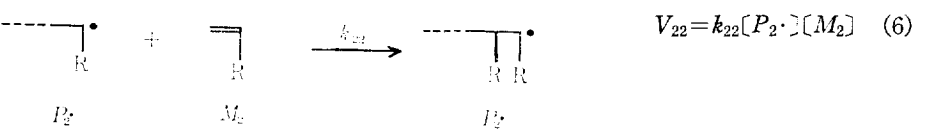
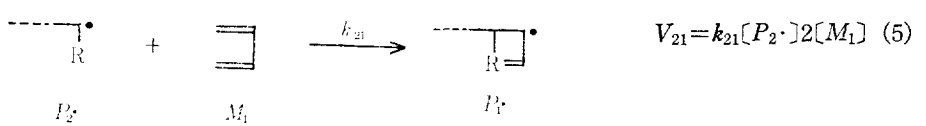
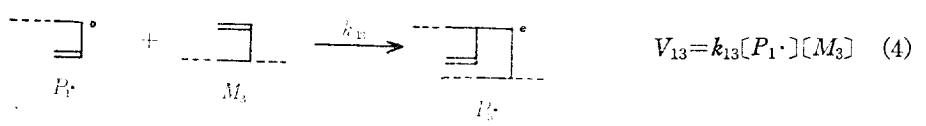
trischen Divinylverbindungen mit Monovinylmonomeren unter der Anwendung der oben geschil-
derten Vereinfachung abgeleitet und die daraus
resultierten Differentialgleichungen wurden voll-
ständig integriert. Ferner wurden Rechenbeispiele
in zwei typischen Copolymerisationsfällen ge-
zeigt.

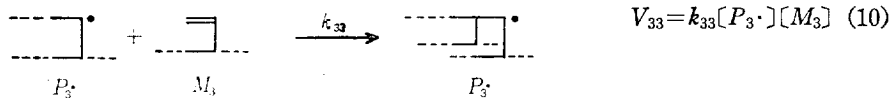
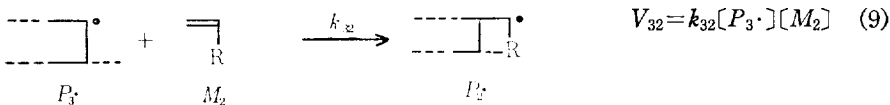
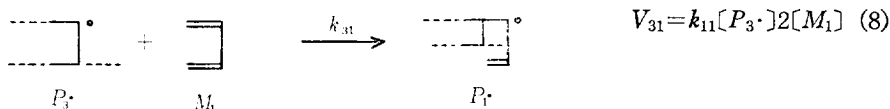
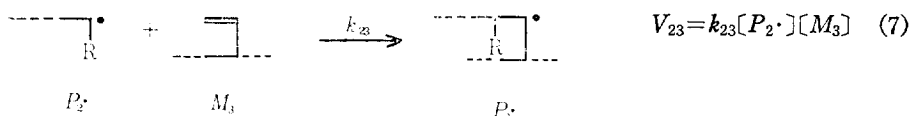
2. Theorie

Es sollen zunächst die in der Copolymerisa-
tionsreaktion vorkommenden Reaktionsspezies
schematisch dargestellt werden:



Bei der radikalischen Copolymerisation von
derartigen Divinylmonomeren mit einfach unge-
sättigten Verbindungen gibt es neun folgende
Wachstumsreaktionen, denen die entsprechenden
Geschwindigkeitsausdrücke zukommen:





Der Faktor 2, der in Gl. (2), (5) und (6), vorkommt, rührt daraus her, daß ein mol M_1 zwei mol Vinylgruppen enthält. Wenn nun angenommen wird, daß die Reaktivität der Doppelbindung von M_3 mit der von einer Doppelbindung des Divinylmonomeren identisch ist, folgt daraus, daß folgende zwei Beziehungen gelten:

$$k_{i3} = k_{i1}, \quad k_{3j} = k_{1j} \quad (11)$$

Dies bedeutet, daß die Kinetik der vernetzten Copolymerisation von symmetrischen Divinylverbindungen genau so wie bei der normalen binären Copolymerisation von zwei einfach ungesättigten Monomeren nur mit vier Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, nämlich k_{11} , k_{12} , k_{21} und k_{22} , d. h. mit zwei Copolymerisationsparametern, beschrieben werden kann. Nun sollen zeitliche Konzentrationsänderungen der jeweiligen Reaktionsteilnehmer betrachtet werden:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[M_1]}{dt} &= v_{11} + v_{21} + v_{31} \\
 &= 2[M_1](k_{11}[P_1 \cdot] + k_{21}[P_2 \cdot] + k_{11}[P_3 \cdot]) \quad (12)
 \end{aligned}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = v_{12} + v_{22} + v_{32} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 &= [M_2](k_{12}[P_1 \cdot] + k_{22}[P_2 \cdot] + k_{12}[P_3 \cdot]) \\
 -\frac{d[M_3]}{dt} &= v_{13} + v_{23} + v_{33} - (v_{11} + v_{21} + v_{31}) \\
 &= ([M_3] - 2[M_1])(k_{11}[P_1 \cdot] + k_{21}[P_2 \cdot] \\
 &\quad + k_{11}[P_3 \cdot]) \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[P_1 \cdot]}{dt} &= v_{12} + v_{13} - (v_{21} + v_{31}) \\
 &= [P_1 \cdot](k_{12}[M_2] + k_{11}[M_3]) \\
 &\quad - 2[M_1](k_{11}[P_3 \cdot] + k_{21}[P_2 \cdot]) \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[P_2 \cdot]}{dt} &= v_{21} + v_{23} - (v_{12} + v_{32}) \\
 &= k_{21}[P_2 \cdot](2[M_1] + [M_3]) \\
 &\quad - k_{12}[M_2]([P_1 \cdot] + [P_3 \cdot]) \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[P_3 \cdot]}{dt} &= v_{31} + v_{32} - (v_{23} + v_{13}) \\
 &= [P_3 \cdot](2k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2]) \\
 &\quad - [M_3](k_{21}[P_2 \cdot] + k_{11}[P_1 \cdot]) \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 +\frac{d[N]}{dt} &= v_{13} + v_{23} + v_{33} \\
 &= [M_3](k_{11}[P_1 \cdot] + k_{21}[P_2 \cdot] + k_{11}[P_3 \cdot]) \quad (18)
 \end{aligned}$$

Dividiert man Gl. (14) durch Gl. (12), so ergibt sich:

$$\frac{d[M_3]}{d[M_1]} = \frac{[M_3] - 2[M_1]}{2[M_1]} \quad (19)$$

Diese Differentialgleichung (19) läßt sich recht einfach integrieren, und ihre Lösung lautet:

$$[M_3] = 2\sqrt{[M_1]}(\sqrt{[M_1]_0} - \sqrt{[M_1]}) \quad (20)$$

Division der Gl. (18) durch Gl. (12) ergibt:

$$\frac{d[N]}{d[M_1]} = -\frac{[M_3]}{2[M_1]} \quad (21)$$

Und die Lösung der Differentialgleichung (21) wird durch Gl. (22) gegeben:

$$[N] = (\sqrt{[M_1]_0} - \sqrt{[M_1]})^2 \quad (22)$$

Wird nun das Prinzip des stationären Zustandes angewendet, also $d[P_1\cdot]/dt = d[P_2\cdot]/dt = d[P_3\cdot]/dt = 0$, so erhält man das folgende Gleichungssystem:

$$(k_{12}[M_2] + k_{11}[M_3])[P_1\cdot] + 5(-2[M_1]k_{21})[P_2\cdot] = (2[M_1]k_{11})[P_3\cdot] \quad (23-1)$$

$$(-k_{12}[M_2])[P_1\cdot] + k_{21}(2[M_1] + [M_3])[P_2\cdot] = (k_{12}[M_2])[P_3\cdot] \quad (23-2)$$

$$(k_{11}[M_3])[P_1\cdot] + (k_{21}[M_3])[P_2\cdot] = (2k_{11}([M_1] + k_{12}[M_2]))[P_3\cdot] \quad (23-3)$$

Aus dem obigen Gleichungssystem kann man leicht die folgenden zwei Determinantengleichungen aufstellen, die sich sofort lösen lassen:

$$[P_1\cdot] = \frac{\begin{vmatrix} 2[M_1]k_{11}[P_3\cdot] & -2[M_1]k_{21} \\ k_{12}[M_2][P_3\cdot] & k_{21}(2[M_1] + [M_3]) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_{12} + k_{11}[M_3] & -2k_{21}[M_1] \\ -k_{12}[M_2] & k_{21}(2[M_1] + [M_3]) \end{vmatrix}} = \frac{2[M_1][P_3\cdot](k_{11}(2[M_1] + [M_3]) + k_{12}[M_2])}{(2[M_1] + [M_3])(k_{12}[M_2] + k_{11}[M_3]) - 2k_{12} \times [M_1][M_2]} \quad (24)$$

$$[P_2\cdot] = \frac{\begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{11}[M_3] & 2k_{11}[M_1][P_3\cdot] \\ -k_{12}[M_2] & k_{12}[M_2][P_3\cdot] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{11}[M_3] & -2[M_1]k_{21} \\ -k_{12}[M_2] & k_{21}(2[M_1] + [M_3]) \end{vmatrix}} = \frac{k_{12}[M_2][P_3\cdot](k_{11}(2[M_1] + [M_3]) + k_{12}[M_2])}{k_{21}((2[M_1] + [M_3])(k_{12}[M_2] + k_{12}[M_3]) - 2k_{12}[M_1][M_2])} \quad (25)$$

Aus der Division der Gl. (24) durch Gl. (25) ergibt sich:

$$\frac{[P_1\cdot]}{[P_2\cdot]} = \frac{2[M_1]k_{21}}{[M_2]k_{12}} \quad (26)$$

Setzt man nun Gl. (23-1) in Gl. (12) ein, so kann man Gl. (12) folgendermaßen umformen:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = [P_1\cdot](k_{11}(2[M_1] + [M_3]) + k_{12}[M_2]) \quad (27)$$

In ähnlicher Weise erhält man Gl. (28), die eine vereinfacht umgeformte Gleichung von Gl. (13) ist, durch den Einsatz von Gl. (23-2) in Gl. (13):

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = [P_2\cdot](k_{21}(2[M_1] + [M_3]) + k_{22}[M_2]) \quad (28)$$

Dividiert man Gl. (28) durch Gl. (27) und setzt man Gl. (26) ins Divisionsergebnis ein, so erhält man den folgenden Ausdruck, der keine Radikalkonzentrationen mehr enthält:

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[M_2]}{2[M_1]} \cdot \frac{(2[M_1] + [M_3]) + \frac{k_{22} \cdot [M_2]}{k_{21}}}{\frac{k_{11}}{k_{12}}(2[M_1] + [M_3]) + [M_2]} \quad (29)$$

Die beiden Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (29) sind ja nichts anderes als die in der üblichen Weise definierten Copolymerisationsparameter:

$$\begin{aligned} k_{11}/k_{12} &= r_1 \\ k_{22}/k_{21} &= r_2 \end{aligned} \quad (30)$$

Durch den Einsatz von Gl. (20) und (30) in Gl. (29) erhält man eine Beziehung zwischen $[M_1]$ und $[M_2]$.

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[M_2]}{2[M_1]} \cdot \frac{2\sqrt{[M_1]_0}\sqrt{[M_1]} + r_2[M_2]}{2r_1\sqrt{[M_1]_0}\sqrt{[M_1]} + [M_2]} \quad (31)$$

Die obige Differentialgleichung ist eine Abelsche Gleichung, die man durch sechsmalige Variablentransformationen lösen kann, und die Lösung wird durch Gl. (32) gegeben:

$$\frac{[M_1]}{[M_1]_0} = \left(\frac{[M_2]_0}{[M_2]} \right)^{\frac{2(1-r_1)}{1-r_2}} \times \left(\frac{1 - \frac{1-r_2}{[M_2]_0} \frac{1-r_2}{2(1-r_1)[M_1]_0}}{\frac{1}{[M_2]} - \frac{1-r_2}{2(1-r_1)\sqrt{[M_1][M_1]_0}}} \right)^{\frac{2(1-r_1)r_2}{1-r_2}} \quad (32)$$

Um den Konzentrationsverlauf von M_1 in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz auszudrücken, muß nun die Definition von U (mol-%) eingeführt werden:

$$U = \frac{([M_1]_0 + [M_2]_0) - ([M_1] + [M_2])}{([M_1]_0 + [M_2]_0)} \times 100 \quad (33)$$

Schließlich erhält man durch den Einsatz von Gl. (33) in Gl. (32) den Umsatzabhängigkeit der Konzentration $[M_1]$:

$$\left(\frac{[M_1]_0}{[M_1]}\right)^{r_2(1-r_1)} = \left(\frac{[M_2]_0}{([M_1]_0 + [M_2]_0)(1-U/100) - [M_1]} \right)^{2r_1(r_2-1)} \cdot A \quad (34)$$

$$A = \left(\frac{2(1-r_1)[M_1]_0 - (1-r_2)[M_2]_0}{2(1-r_1)\sqrt{[M_1][M_1]_0 - (1-r_2)([M_1]_0 + [M_2]_0)(1-U/100) - [M_1]}} \right)^{2(1-r_1r_2)}$$

Um die Umsatzabhängigkeiten von $[M_2]$, $[M_3]$ bzw. $[N]$ zu berechnen, kann man Gl. (34) jeweils in Gl. (32), (20) bzw. (22) einsetzen.

In der Praxis ist es jedoch bequemer, den Polymerisationsumsatz U nicht in mol-% sondern in Gewichtsprozent U_g auszudrücken. U_g ist wie folgt definiert:

$$U_g = 100 - 100 \cdot \frac{[M_1](G_2 - G_1) + ([M_1]_0 + [M_2]_0)(1-U/100) \cdot G_2}{[M_1]_0 G_1 + [M_2]_0 G_2} \quad (35)$$

wobei G_1 bzw. G_2 Molekulargewicht des Divi-

nyl- bzw. Monovinylmonomeren ist.

Die Konzentrationen $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_3]$ bzw. N , die bisher verwendet waren, sind jedoch keine nur auf das bis zu einem bestimmten Umsatz gebildete Polymere bezogene Konzentrationen, sondern sind sie auf die Gesamtkonzentration des Polymerisationssystems bezogen. Will man aber berechnen, wieviel % M_3 - bzw. N -Grundbausteine (% M_3 bzw. % N) in einem bei einem bestimmten Umsatz der Polymerisation ausgefällt erhaltenen Polymeren enthalten ist, kann man von folgenden Beziehungen Gebrauch machen:

$$\% M_3 = \frac{[M_3]}{U/100} \cdot 100 \quad (36)$$

$$\% N = \frac{[N]}{U/100} \cdot 100 \quad (37)$$

3. Rechenbeispiele

Unter Anwendung der Gl. (34), (20) und (22) wurden nun zwei Beispielrechnungen durch-

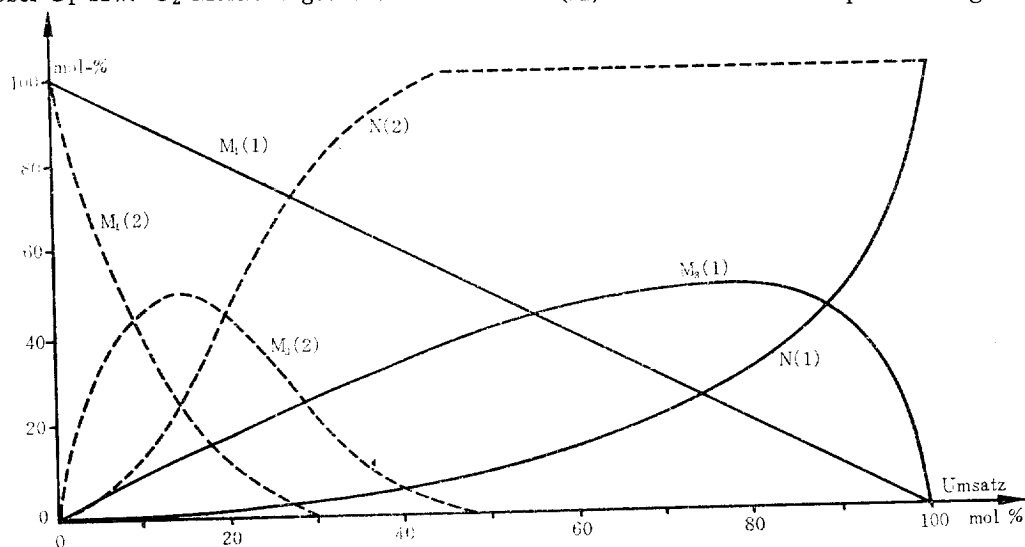


Abb. 1. Copolymerisation einer symmetrischen Divinylverbindung mit einer Monovinylverbindung. Konzentrationsverlauf von Divinylmonomerem M_1 , anhängenden Vinylgruppen M_3 und Netz- bzw. Cyclisierungsstellen N in Abhängigkeit vom Umsatz.

(1) $r_1=0,5$; $r_2=2,0$

(2) $r_1=0,1$; $r_2=0,1$

1 mol/l Gesamtkonzentration zu Beginn

0,05 mol/l Divinylverbindung zu Beginn

geführt, und die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Aus Abb. 1 ist es zu ersehen, daß im Falle 1 ($r_1=0,5$; $r_2=2,0$), der als eine statistische Copolymerisation zu bezeichnen ist, M_3 im Verlaufe der Polymerisation sich langsam bildet und im gesamten Polymerisationsbereich recht gleichmäßig verteilt ist, während im Falle 2 ($r_1=0,1$; $r_2=0,1$), in dem die Copolymerisation einen etwas alternierenden Charakter aufweist, M_3 bei einem Umsatz von etwa 50% bereits völlig verbraucht wird und bei den höheren Polymerisationsumsätzen nur noch M_2 alleine homopolymerisiert, was aus den bisherigen Erfahrungen auch tatsächlich der Fall ist.

4. Literatur

1. M. Fineman & S.D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 259 (1950)
2. F.R. Mayo & F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944)
3. A. Valvassori & G. Sartori, *Advan. Macromol. Sci.*, **5**, 28 (1967)
4. C. Aso, *J. Polymer Sci.*, **39**, 475 (1959)
5. L. Minnema & A.J. Staverman, *J. Polymer Sci.*, **29**, 281 (1958)
6. H. Wesslau, *Angew. Makromol. Chem.*, **1**, 56 (1967)
7. J.C. Jung, Doktorarbeit, T.H. Darmstadt, 1976
8. D. Braun & W. Brendlein, *Makromol. Chem.*, **167**, 203 (1973)