

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 11

1965

УДК 66.095.26

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СРЕДНИХ СТЕПЕНЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРЕДАЧИ НА ПРИМЕСЯХ

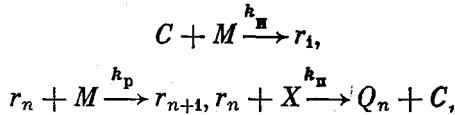
A. A. Шагинян, H. C. Ениколопян

При изучении процессов полимеризации большое значение имеет определение среднечисловых и средневесовых степеней полимеризации и их отношения. Особый интерес представляет изучение зависимости этих величин от выхода образующегося полимера.

Теоретическое рассмотрение имеется в литературе для следующих частных случаев: а) полимеризация при отсутствии примесей и без передачи цепи [1]; б) полимеризация с передачей цепи на мономер [2]; в) ингиби-рование примесями [3, 4].

Все эти задачи были решены при предположении, что инициатор активируется мгновенно. Полученные результаты являются приближенными вследствие использования приближенных методов расчета. Целью настоящей работы является определение характера изменения среднечисловых и средневесовых степеней полимеризации в ходе реакции при передаче цепи на примесях.

В настоящей задаче была принята следующая кинетическая схема:



где C , M и X — соответственно концентрации инициатора, мономера и передатчика в системе в момент времени t ; k_i , k_p , k_n — константы скорости реакции инициирования, роста и передачи, не зависящие от времени; r_n и Q_n — концентрации «живых» и «неживых» полимерных молекул, содержащих n мономерных единиц.

Система дифференциальных уравнений, соответствующих кинетической хеме (1), имеет вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = R(\tau) \cdot C_0 - [\delta + R(\tau)] c(\tau)$$

$$\frac{dr_n}{d\tau} = r_{n-1}(\tau) - [1 + R(\tau)] \cdot r_n(\tau)$$

$$\frac{dQ_n}{d\tau} = R(\tau) \cdot r_n(\tau),$$

(2)

$$\frac{dM}{dt} = -C_0 + (1 - \delta)C(\tau)$$

$$\frac{dX}{dt} = -R(\tau) \cdot C_0 + R(\tau) \cdot C(\tau),$$

где

$$\tau = \int_0^t k_p M dt, \quad R(\tau) = \frac{k_n X}{k_p M}. \quad (3)$$

Начальные условия имеют вид:

$$C_{t=0} = C_0; \quad X_{t=0} = X_0; \quad M_{t=0} = M_0; \quad (r_n)_{t=0} = 0; \quad (Q_n)_{t=0} = 0.$$

Точное решение системы (2) возможно в частных случаях. Рассмотрим случай, когда $\delta = k_n/k_p = 1$. Тогда из (2) и (3) получим

$$\frac{d}{dM} \left(\sum n^2 r_n + \sum n^2 Q_n \right) = -1 - 2 \frac{\sum n r_n}{C_0}$$

$$\frac{d \sum n r_n}{dM} = -1 + \frac{k_n X_0}{k_p M_0} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{(k_n/k_p)-1} \frac{\sum n r_n}{C_0}. \quad (4)$$

Решая систему (4), находим для среднечисловых и средневесовых степеней полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{\sum n r_n + \sum n Q_n}{\sum r_n + \sum Q_n} = \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 + (X_0/C_0)[1 - (1-q)^{k_n/k_p}]}$$

$$\bar{P}_w = \frac{\sum n^2 r_n + \sum n^2 Q_n}{\sum n r_n + \sum n Q_n} = 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{\int_1^y e^{-(X_0/C_0)x\varepsilon} \left(\int_1^x e^{-(X_0/C_0)y\varepsilon} dx \right) dy}{q}$$

где $q = (M_0 - M) / M_0$ — глубина превращения, а x и y — переменные интегрирования.

В случае, когда $\varepsilon = k_n/k_p = 1$ или < 1 интегрирование в (5) дает

$$(\bar{P}_w)_{\varepsilon=1} = 1 + 2 \frac{M_0}{X_0} \left(1 - \frac{C_0}{X_0} \frac{1 - e^{-(X_0/C_0)q}}{q} \right) \quad (6)$$

$$(\bar{P}_w)_{\varepsilon<1} = 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{1}{1 - \varepsilon(X_0/C_0)} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{1 + \varepsilon(X_0/C_0)} \frac{1 - (1-q)^{\varepsilon(X_0/C_0)+1}}{q} + q - 2 \right\}. \quad (7)$$

Зависимости (5), (6) и (7) приведены на рис. 1 и 2.

Для получения молекулярных распределений и для нахождения зависимости \bar{P}_n и \bar{P}_w от k_n и k_p в самом общем виде нужно предполагать выполнение условия стационарности для отношения

$$R(\tau) = k_n X / k_p M. \quad (8)$$

Это означает, что отношение вероятности акта передачи за время от t до $t+dt$ к вероятности акта роста не зависит от времени. Предположение (8) справедливо при передаче на мономер и в случае полимеризации при непрерывной подаче мономера и с передачей на примесях. При (8), решая систему дифференциальных уравнений (2), можно получить распределения для «живых» и «неживых» компонентов полимерной смеси.

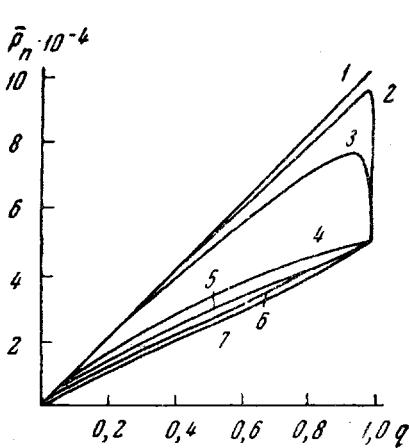


Рис. 1

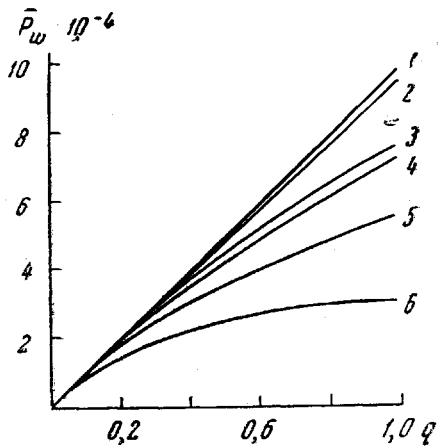


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от доли образовавшегося полимера (по формуле (5)):

1 — $\varepsilon = 0$, 2 — $\varepsilon = 10^{-2}$, 3 — $\varepsilon = 10^{-1}$, 4 — $\varepsilon = 1$, 5 — $\varepsilon = 2$, 6 — $\varepsilon = 5$, 7 — $\varepsilon = 7$

Рис. 2. Зависимость средневесовой степени полимеризации от доли образовавшегося полимера (по формулам (6), (7) и (16)):

1 — $\varepsilon = 0$, 2 — $\varepsilon = 10^{-2}$, 3 — $\varepsilon = 10^{-1}$, 4 — $\varepsilon = 1$, 5 — $\varepsilon = 2$, 6 — $\varepsilon = 5$

Для «живого» полимера:

$$r_n = C_0 \frac{\delta}{\delta + R} \left\{ \frac{R}{(1+R)^n} (1 - e^{-(1+R)\tau}) + \frac{\delta}{(1-\delta)^n} (e^{-(\delta+R)\tau} - e^{-(1+R)\tau}) - \frac{R}{(1+R)^n} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{[\tau(1+R)]^i}{i!} e^{-(1+R)\tau} - \frac{\delta}{(1-\delta)^n} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{[\tau(1-\delta)]^i}{i!} e^{-(1+R)\tau} \right\} \quad (9)$$

Для «неживого» полимера:

$$\begin{aligned} Q_n = R \int_0^\tau r_n(\tau) d\tau &= C_0 \frac{\delta R}{\delta + R} \left\{ \frac{R}{(1+R)^n} \tau - \frac{1}{1+R} \left[\frac{R}{(1+R)^n} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\delta}{(1-\delta)^n} \right] (1 - e^{-(1+R)\tau}) + \frac{\delta}{\delta + R} \frac{1}{(1-\delta)^n} (1 - e^{-(\delta+R)\tau}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{R}{(1+R)^{n+1}} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \frac{[\tau(1+R)]^i}{i!} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{(1+R)^i}{i!} \sum_{k=1}^i \frac{\tau^{i-k} k!}{(1+R)^k} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times e^{-(1+R)\tau} + \frac{\delta}{(1-\delta)^{n+1}} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \frac{[\tau(1-\delta)]^i}{i!} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{(1-\delta)^i}{i!} \sum_{k=1}^i \frac{\tau^{i-k} k!}{(1-\delta)^k} \right] e^{-(1+R)\tau} \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

При мгновенном инициировании и отсутствии передачи ($\delta \rightarrow \infty$, $R = 0$) уравнение (9) переходит в выражение для распределения Пуассона

$$r_n = C_0 \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\tau}.$$

$$Q_n = 0$$

Из (9) и (10) находим следующее выражение для средневесовой степени полимеризации

$$\bar{P}_w = \frac{\frac{\delta-1}{\delta+R} \left\{ (R+2)\tau + \frac{\delta-2}{\delta+R} (1 - e^{-(\delta+R)\tau}) + \tau + \frac{2}{R} \left[\tau - \frac{1}{R} (1 - e^{-R\tau}) \right] \right\}}{\frac{\delta-1}{\delta+R} \left\{ R\tau + \frac{\delta}{\delta+R} (1 - e^{-(\delta+R)\tau}) \right\} + \tau}. \quad (11)$$

Для среднечисловой степени полимеризации:

$$\bar{P}_n = \frac{\frac{\delta-1}{\delta+R} \left\{ R\tau + \frac{\delta}{\delta+R} (1 - e^{-(\delta+R)\tau}) \right\} + \tau}{\frac{\delta}{\delta+R} \left\{ R\tau + \frac{\delta}{\delta+R} (1 - e^{-(\delta+R)\tau}) \right\}}. \quad (12)$$

Рассмотрим наиболее интересные частные случаи, вытекающие из зависимостей (11), (12):

1) $\delta = \frac{k_i}{k_p} \rightarrow \infty$ — мгновенное инициирование

$$\bar{P}_w = 1 + 2 \frac{\tau + \frac{1}{R} \left[\tau - \frac{1}{R} (1 - e^{-R\tau}) \right]}{1 + (R+1)\tau}$$

$$\bar{P}_n = 1 + \frac{\tau}{1 + R\tau}$$

2) $\delta \rightarrow \infty, R = 0$ — мгновенное инициирование и отсутствие передачи

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{\tau(2+\tau)}{1+\tau}, \quad \bar{P}_n = 1 + \tau$$

Этот случай отдельно рассмотрен в литературе [1].

3) $\delta = 1$ ($k_i = k_p$)

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{2}{R} \left(1 - \frac{1}{R} \frac{1 - e^{-R\tau}}{\tau} \right), \quad \bar{P}_n = \frac{\tau(1+R)}{R\tau + \frac{1}{1+R} (1 - e^{-(1+R)\tau})}$$

4) $\delta = 1, R = 0$

$$\bar{P}_w = 1 + \tau, \quad \bar{P}_n = \frac{\tau}{1 - e^{-\tau}}$$

Наибольший интерес представляет нахождение зависимости \bar{P}_w и \bar{P}_n от выхода полимера

$$q = \frac{\Sigma n \tau_n + \Sigma n Q_n}{M_0}.$$

Из (9) и (10) получаем

$$q = \frac{\delta-1}{\delta+R} \frac{C_0}{M_0} \left\{ R\tau + \frac{\delta}{\delta+R} (1 - e^{-(\delta+R)\tau}) \right\} + \frac{C_0}{M_0} \tau. \quad (13)$$

Уравнение (13) решается по τ в следующих случаях:

a) $\delta \rightarrow \infty, \tau = \frac{1}{R+1} \left(\frac{M_0}{C_0} q - 1 \right)$ (14)

$$б) \delta = 1, \tau = \frac{M_0}{C_0} q \quad (15)$$

Подставляя (14) и (15) в выражения $\bar{P}_n(\tau)$ и $\bar{P}_w(\tau)$, получим:

1а) $\delta \rightarrow \infty$

$$\bar{P}_w = \frac{1 + \frac{R+3}{R+1} \left(\frac{M_0}{C_0} q - 1 \right) + \frac{2}{R} \left[\frac{1}{R+1} \left(\frac{M_0}{C_0} q - 1 \right) - \frac{1}{R} (1 + e^{-R/(R+1) \cdot [(M_0/C_0)(q-1)]}) \right]}{1 + \frac{M_0}{C_0} q}$$

$$\bar{P}_n = \frac{\frac{M_0}{C_0} q}{1 + \frac{R}{R+1} \left(\frac{M_0}{C_0} q - 1 \right)}$$

2а) $\delta \rightarrow \infty, R = 0$

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{M_0}{C_0} q, \quad \bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} q$$

3б) $\delta = 1$

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{2}{R} \left[1 - \frac{1}{R} \frac{C_0}{M_0} \cdot \frac{1 - e^{-R(M_0/C_0)q}}{q} \right]$$

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \frac{(1+R)q}{\frac{M_0 R q}{C_0} + \frac{1}{1+R} \cdot (1 - e^{-(M_0/C_0)(1+R)q})}$$
(16)

4б) $\delta = 1, R = 0$

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{M_0}{C_0} q, \quad \bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \cdot \frac{q}{1 - e^{-(M_0/C_0)q}}$$

В полученных выражениях

$$R = k_{\pi} X_0 / k_p M_0.$$

Зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода полимера, найденные по формуле (16), приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, они точно совпадают с выражениями (6) и (7), полученными для случая $\delta = k_{\pi} / k_p = 1$ и $k_{\pi} / k_p \ll 1$. Следовательно, зависимость \bar{P}_w от выхода полимера удовлетворительно описывается формулой (16) для $k_{\pi} / k_p \ll 1$ при $k_{\pi} / k_p = 1$ в случае полимеризации при наличии передачи на примесях.

Выводы

1. Проведен расчет изменения средневесовой и среднечисловой степеней полимеризации в ходе процесса полимеризации при условии стационарности отношения $R = k_{\pi} \bar{X} / k_p M$ и при наличии передачи на примесях.

2. Получены зависимости среднечисловой и средневесовой степеней полимеризации от выхода полимера при указанных выше допущениях для двух случаев: 1) мгновенное инициирование $k_{\pi} / k_p \rightarrow \infty$, 2) константы инициирования и роста равны ($k_{\pi} = k_p$).

3. Получены зависимости среднечисловой и средневесовой степеней полимеризации от выхода при условии нестационарности отношения $R = k_{\text{п}}X / k_{\text{р}}M$ и при условии, что отношение константы реакции передачи к константе реакции роста меньше или равно единице.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Gold et al., J. Chem. Phys., 28, 91, 1958.
2. M. Littl, M. Swarc, J. Polymer Sci., 42, 159, 1960.
3. T. A. Orofino et al., J. Chem. Phys., 35, 537, 1961.
4. D. Bernard et al., J. Chem. Phys., 39, 3233, 1963.

CHANGES IN THE AVERAGE POLYMERIZATION COEFFICIENTS OF A POLYMER IN THE COURSE OF POLYMERIZATION WITH TRANSFER TO IMPURITIES

A. A. Shaginyan, N. S. Enikolopyan

Summary

A calculation of the changes in the weight average and number average polymerization coefficients in the course of the polymerization has been carried out with the proviso of non-variable values for $R = k_{\text{п}}X / k_{\text{р}}M$ and of the presence of transfer to impurities. The dependence of the number average and weight average polymerization coefficients on the polymer yield for the above two assumptions has been derived for the two cases: 1) instantaneous initiation ($k_{\text{i}} / k_{\text{r}} \rightarrow \infty$); 2) the initiation and propagation constants are equal ($k_{\text{i}} = k_{\text{r}}$). The dependence of the number average and weight average values of the polymerization coefficients on the yield has been obtained under variability of the ratio $R = k_{\text{п}}X / k_{\text{р}}M$ and under the condition that the transfer to propagation ratios are less or equal to unity.
