ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VIII 1966 № 3

УДК 66.095.26+678.01:53

О МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИ АНИЗОТРОПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян

В работе [1] нами был предложен механизм анизотропной полимеризации в твердой фазе. Оказалось, что кинетическая кривая в этом случае имеет два участка с различными скоростями полимеризации. Интересно было выяснить, каким образом будет меняться во времени молекулярновесовое распределение при такой полимеризации.

Поведение МВР на первой стадии реакции зависит от соотношения скоростей инициирования и роста, в то время как МВР на второй стадии не зависит от инициирования и, следовательно, является характерным для анизотропной полимеризации. Рассмотрим вторую стадию реакции, т. е. $\tau_{экс} > 1/K_1\alpha$. При этом уравнение (3) в [1] превращается в следующее:

$$\Pi = \frac{A_0}{\alpha} + K_2 \frac{A_0}{\alpha} t,$$

где K_2 — константа скорости выхода активного центра из дефекта.

Рассмотрим молекулярновесовое распределение в этом случае. Напомним еще раз картину полимеризации. Рост цепи проходит мгновенно от дефекта до дефекта, где активный центр «замораживается», и следующий акт присоединения идет с константой скорости K_2. Распределение дефектов в кристалле случайное.

Пусть $\alpha \ll 1$ — вероятность встречи дефекта в кристаллической решетке мономера. Тогда вероятность того, что на пути полимерной цепи длиной $N+1$ мономерных единиц встретилось n дефектов равна

$$P_N{}^n = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}\alpha^{n+1}(1-\alpha)^{N-n}, \qquad (1)$$

причем

$$\sum_{N=n}^{\infty} P_N{}^n = 1.$$

Иначе говоря, $P_N{}^n$ есть вероятность того, что если произошло n-присоединений, то полимерная цепь имеет длину $(N+1)$. Отметим, что при $n = 0$ $P_N{}^n$ переходит в функцию распределения расстояний между дефектами $P_N{}^\circ = \alpha(1-\alpha)^N$. Выясним теперь, сколько актов присоединения в расчете на каждую полимерную цепь произошло за время t. Кинетическая схема полимеризации в этом случае выглядит так:

$$A_0 \xrightarrow{K_2} A_1,\ A_1 \xrightarrow{K_2} A_2,\ A_i \xrightarrow{K_2} A_{i+1},$$

где A_i — полимерная цепь, которая получилась путем i-присоединений.

Решение системы дифференциальных уравнений для этой схемы есть:

$$A_n = A_0^\circ \cdot \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t}.$$

Таким образом, вероятность того, что в момент времени t полимерная цепь получена путем n присоединений, равна:

$$a_n = \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t}.$$

Теперь может быть вычислена вероятность (P_N) того, что к моменту t полимерная цепь имеет длину $(N+1)$, т. е. функция молекулярновесового распределения от времени. Эта вероятность равна сумме по всем актам присоединения произведения вероятности того, что произошло данное число присоединений на условную вероятность того, что при этом числе присоединений полимерная цепь имеет длину $(N+1)$, т. е.

$$P_N = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_N{}^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t} \frac{N!}{(N-n)!n!} \alpha^{n+1} (1-\alpha)^{N-n}. \qquad (2)$$

Не следует забывать при этом, что $P_N{}^n = 0$, когда $N < n$, т. е. если произошло n присоединений, то полимерная цепь не может иметь длину, меньшую $n+1$. Таким образом, (2) есть функция распределения по молекулярным весам. Действительно,

$$\sum_{N=0}^{\infty} P_N = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t} \frac{N!}{(N-n)!n!} \alpha^{n+1} (1-\alpha)^{N-n} =$$

$$= \sum_{n=0} \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t} \sum_{N=n} \frac{N!}{(N-n)!n!} \alpha^{n+1} (1-\alpha)^{N-n} = 1.$$

Посмотрим, как меняется во времени отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому:

$$\overline{M}_w = M_0 \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (N+1)^2 P_N}{\sum_{N=0}^{\infty} (N+1) P_N}, \quad \overline{M}_n = M_0 \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (N+1) P_N}{\sum_{N=0}^{\infty} P_N} = M_0 \sum_{N=0}^{\infty} (N+1) P_N,$$

где M_0 — молекулярный вес мономера.

Найдем среднечисловой молекулярный вес как функцию времени:

$$\sum_{N=0}^{\infty} (N+1) P_N = \sum_{N=0}^{\infty} (N+1) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t} \frac{N!}{(N-n)!n!} \times$$

$$\times \alpha^{n+1} (1-\alpha)^{N-n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t} \cdot \frac{\alpha^{n+1}}{n!} \times$$

$$\times \sum_{N=n}^{\infty} (N+1) \ldots (N-n+1) (1-\alpha)^{N-n} = \frac{1+K_2 t}{\alpha}.$$

Следовательно, среднечисловой молекулярный вес равен

$$\overline{M}_n = M_0 \cdot \frac{1 + K_2 t}{\alpha}. \qquad (3)$$

Вычислим сумму $\sum_{N=0}^{\infty} (N+1)^2 P_N$, входящую в выражение для среднечислового молекулярного веса:

$$\sum_{N=0}^{\infty} (N+1)^2 P_N = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K_2 t)^n}{n!} \cdot e^{-K_2 t} \cdot \frac{\alpha^{n+1}}{n!} \left[\sum_{N=n}^{\infty} (N+2)\ldots \right.$$

$$\left. \ldots(N-n+1)(1-\alpha)^{N-n} - \sum_{N=n}^{\infty} (N+1)\ldots(N-n+1)(1-\alpha)^{N-n} \right] =$$

$$= \frac{(K_2 t)^2 + 4K_2 t + 2}{\alpha^2} - \frac{1 + K_2 t}{\alpha}.$$

Среднечисловой молекулярный вес, следовательно, при $\alpha \ll 1$ равен

$$\overline{M}_w = M_0 \cdot \frac{(K_2 t)^2 + 4K_2 t + 2}{\alpha(1 + K_2 t)}.$$

Отношение среднечислового молекулярного веса к средневесовому равно

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{(K_2 t)^2 + 4K_2 t + 2}{(K_2 t + 1)^2}$$

Заметим, что $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2$ при $t = 0$ и $\overline{M}_w / \overline{M}_n \to 1$ при $t \to \infty$. Таким образом, отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому, являющееся одной из характеристик молекулярновесового распределения, уменьшается в процессе анизотропной полимеризации в твердой фазе.

Выводы

Приведено вычисление функции молекулярновесового распределения при анизотропной полимеризации в твердой фазе в зависимости от времени полимеризации. Из функции распределения рассчитаны зависимости от времени среднечислового и средневесового молекулярных весов. Показано, что функция распределения по молекулярным весам сужается по ходу полимеризации и отношение $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ уменьшается.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 373, 1965.

MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION AT ANISOTROPIC SOLID STATE POLYMERIZATION

Al. Al. Berlin, N. S. Enikolopyan

Summary

It was calculated the molecular weight distribution funktion at anisotropic solid state polymerization in dependence on the polymerization time. Basing on the distribution funktion the time dependences of the number average and weight average molecular weights were computed. It was shown that the molecular-weight distribution funktion narrows in course of polymerization and $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ratio decreaces.