

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1968

УДК 678.55:678.01.(53+54)

О МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ

А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян

При изучении реакций деструкции полимеров необходимо учитывать влияние молекулярновесового распределения (МВР) полимера на характеристику процесса и изменение МВР в ходе деструкции. Отсутствие учета роли МВР может привести к серьезным ошибкам в окончательных выводах о механизме процесса. Наоборот, теоретическое и экспериментальное изучение влияния МВР на характеристику процесса и изменение МВР или средневесовых и среднечисловых молекулярных весов может послужить дополнительным источником информации о процессе деструкции. Кроме того, как будет ясно из дальнейшего, изучение кинетики деструкции и изменение средних молекулярных весов в ходе деструкции может служить методом анализа МВР полимеров.

В первой части работы приведено теоретическое рассмотрение влияния МВР на кинетику деполимеризации с учетом возможного ингибиравания и изменение МВР и средних молекулярных весов в таких процессах. При этом рассмотрены случаи инициирования деполимеризации с конца полимерной цепи и по закону случая в любом звене полимерной молекулы.

Вторая часть работы посвящена вопросам принципиальной возможности определения функции МВР и отношения средневесового и среднечислового молекулярных весов из данных по деструкции полимера.

Влияние МВР полимера на процессы деструкции

Закон «концевых групп». Предположим, что активная полимерная молекула длиной j образуется из неактивной молекулы той же длины с константой скорости инициирования k_i , а активная молекула, реагируя с ингибитором с константой $k_{ин}$, дает неактивную молекулу той же длины. Кроме того, могут протекать акты деполимеризации активных молекул с константой скорости k_d , приводящие к уменьшению длины молекулы. Тогда система дифференциальных уравнений, описывающая изменение активных (R_j) и неактивных полимерных молекул (P_j) во времени будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dP_j}{dt} &= k_{ин}IR_j - k_iP_j \\ \frac{dR_j}{dt} &= k_iP_j + k_dR_{j+1} - k_dR_j + k_{ин}IR_j \quad 2 \leq j < \infty \end{aligned} \tag{1}$$

где I — концентрация ингибитора, k_iP_j — скорость образования активных молекул длиной j из неактивных при реакции инициирования с конца цепи, $k_{ин}IR_j$ — скорость образования неактивных молекул длиной j из активных за счет реакции ингибирования k_dR_{j+1} (k_dR_j) — скорости пере-

хода активных молекул длиной $j + 1$ в молекулы длиной j (или молекул длиной j в $j - 1$) за счет одного акта деполимеризации.

Система уравнений составлена в предположении о том, что молекула может деполимеризоваться лишь с одного конца. Однако уравнения остаются теми же, если молекула деполимеризуется с обоих концов, только константу инициирования следует умножить на два. При ступенчатой деполимеризации константа деполимеризации также должна быть умножена на два.

Общее решение системы уравнений (1) приведено в приложении I. Рассмотрим некоторые предельные случаи.

а. Ингибитор отсутствует $\beta = \frac{k_d}{k_d + k_{in}I} = 1$. Отсутствие ингибитора

означает, что после медленной реакции инициирования происходит быстрая деполимеризация цепи до конца. Так как деполимеризация начинается с конца цепи, скорость убыли полимерных молекул не зависит от их длины. Это фактически означает, что в процессе деструкции случайно удаляется часть полимера независимо от молекулярного веса. Уравнение (31) (приложение I) в этом случае превращается в следующее:

$$P_j = P_j^0 \cdot e^{-\tau}, \quad (2)$$

где $\tau = k_{in}t$.

Как видно из уравнения (2) и приведенного рассуждения, вид МВР не меняется во время деструкции и

$$P_n = \sum_j P_j / \sum P_j = P_n^0; \quad P_w = \sum_j^2 P_j / \sum_j P_j = P_w^0,$$

т. е. среднечисловой и средневесовой молекулярные веса не зависят от глубины превращения.

б. Большое количество ингибитора ($\beta \approx 0$). Уменьшение $\beta \rightarrow 0$ означает, что возможна мгновенная деполимеризация лишь одного мономерного звена, что фактически соответствует случаю ступенчатой деполимеризации. Пренебрежем в этом случае шириной пуассоновского распределения для вероятности k -актов удачного инициирования (см. приложение I), т. е. заменим $\frac{(\beta\tau)^k}{k!} \cdot e^{-\beta\tau}$ на $\delta(\beta\tau = k)$, где δ — дельта-функция.

Уравнение (31) (приложение I) в этом случае сводится к $P_j = P_j^0 e^{-\beta\tau}$. Это означает, что к моменту времени t все молекулы уменьшились на одну и ту же величину ($\beta\tau$), причем молекулы, имевшие длину меньше $\beta\tau$, «выгорели».

Закон изменения среднечислового и средневесового молекулярных весов по ходу реакции в этом случае зависит от начального МВР. Рассмотрим

три вида МВР: монодисперсное, наиболее вероятное ($P_j = \frac{1}{P_n^0} \cdot e^{-j/P_n^0}$)

и в качестве широкого распределения выберем смесь двух наиболее вероятных распределений с различными средними весами (P_1 и P_2):

$$P_j^0 = \frac{1}{P_1^2} \cdot e^{-j/P_1} + \frac{1}{P_2^2} \cdot e^{-j/P_2}.$$

Отношение средневесового и среднечислового молекулярных весов для монодисперсного распределения равно 1, для наиболее вероятного — 2 и для широкого — $P_2 / 2P_1$ при $P_2 \gg P_1$.

Монодисперсное распределение. $P_j^0 = \begin{cases} 1 & \text{при } j = m \\ 0 & \text{при } j \neq m \end{cases}$

Распределение в любой момент времени будет монодисперсным, вида

$$P_j = \begin{cases} 1 & \text{при } j = m - \beta\tau \\ 0 & \text{при } j \neq m - \beta\tau \end{cases}$$

Глубина деполимеризации равна $\alpha = \beta t / m$, и зависимость молекулярных весов от глубины реакции подчиняется уравнению

$$\frac{P_n}{P_n^0} = \frac{P_w}{P_w^0} = 1 - \alpha$$

Наиболее вероятное распределение МВР в любой момент времени будет иметь вид

$$P_j = \frac{1}{P_n^0} \cdot e^{-j+\beta t/P_n^0} = \frac{1}{P_n^0} e^{-j/P_n^0} e^{-\beta t/P_n^0} = P_j^0 \cdot e^{-\beta t/P_n^0}$$

Легко видеть, что в этом случае и среднечисловая $P_n = \sum_j P_j / \sum P_j \simeq \sum_j P_j d_j / \sum P_j d_j$ и средневесовая $P_w = \sum_j^2 P_j / \sum_j P_j$ степени полимеризации остаются постоянными, независимо от глубины реакции. Это связано с тем, что уменьшение длины полимерных молекул в каждый момент времени компенсируется уменьшением количества молекул из-за выгорания коротких полимерных цепей.

Широкое распределение. Изменение концентрации полимерных молекул во времени подчиняется уравнению

$$P_j = \frac{1}{P_1^2} e^{-\frac{j+\beta t}{P_1}} + \frac{1}{P_2^2} e^{-\frac{j+\beta t}{P_2}} \quad (3)$$

Выражения для глубины деполимеризации, среднечислового и средневесового молекулярных весов могут быть получены интегрированием уравнения (3) по j :

$$(1 - \alpha) = \frac{1}{2} (e^{-\beta t/P_1} + e^{-\beta t/P_2});$$

$$\frac{P_n}{P_n^0} = (1 - \alpha) \left(e^{-\beta t/P_1} + \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{-\beta t/P_2} \right)^{-1}$$

$$\frac{P_w}{P_w^0} = \left(\frac{P_1}{P_2} \cdot e^{-\beta t/P_1} + e^{-\beta t/P_2} \right) (1 - \alpha)^{-1} \quad \text{при } P_2 \gg P_1$$

Как видно из рис. 1, среднечисловой и средневесовой молекулярные веса растут с глубиной деструкции, что обусловлено резким уменьшением количества низкомолекулярной фракции.

Таким образом, состояние молекулярных весов и кинетика выделения мономера при ступенчатой деполимеризации (или деполимеризации по закону «концевых групп» с большим количеством ингибитора) в существенной степени зависят от МВР разлагающегося полимера. Это дает возможность, как будет показано ниже, определять молекулярновесовые распределения деполимеризующихся с конца цепи полимеров. Заметим, что в случае ступенчатой деполимеризации во всех выражениях следует заменить βt на $k_d t$, где k_d константа скорости мономолекулярной реакции деполимеризации.

Закон случая. Рассмотрим изменения МВР полимера, подвергающегося деструкции по закону случая с дальнейшей деполимеризацией и возможным ингибированием реакции деполимеризации (выгорание ингибитора учитываться не будет). Будем считать, что при каждом разрыве цепи образуется γ активных центров деполимеризации и соответственно $2 - \gamma$ стабильных осколка. Стабильная полимерная молекула образуется

также при ингибиции деполимеризующейся молекулы. Система дифференциальных уравнений для деполимеризующихся и стабильных полимерных молекул будет иметь вид:

$$\frac{dP_j}{dt} = k_{\text{ин}} IR_j - k_{\text{и}}(j-1)P_j + (2-j)k_{\text{и}} \sum_{l=j+1}^{\infty} P_l \quad (4)$$

$$\frac{dR_j}{dt} = -k_{\text{ин}} IR_j + k_{\text{д}} R_{j+1} - k_{\text{д}} R_j + \gamma k_{\text{и}} \sum_{l=j+1}^{\infty} P_l \quad 2 \leq j < \infty$$

где $k_{\text{и}}(j-1)P_j$ — скорость уменьшения неактивных молекул длиной j за

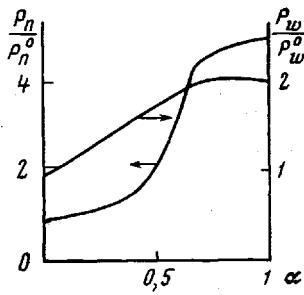


Рис. 1. Теоретические зависимости среднечисловой и средневесовой степени полимеризации от степени превращения. Ступенчатая деполимеризация по закону концевых групп

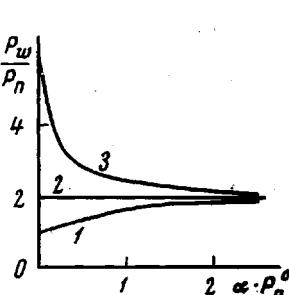


Рис. 2. Зависимость отношения P_w / P_n от количества разрывов цепи по закону случая. Оба осколка стабильны

монаодисперсное (1), наиболее вероятное (2) и широкое (3) распределения. $P_1 = 100$, $P_2 = 1000$

счет разрывов полимерной молекулы по любой связи между мономерными звеньями; $(2-\gamma)k_{\text{и}} \sum_{l=j+1}^{\infty} P_l$ и $\gamma k_{\text{и}} \sum_{l=j+1}^{\infty} P_l$ — скорости образования неактивных и активных молекул длиной j при разрыве всех неактивных молекул длиной больше j на расстояние j от концов цепи. Остальные обозначения те же, что и в системе уравнений (1). Общее решение системы уравнений (4) проведено в приложении II.

Рассмотрим некоторые частные случаи такой деструкции. Для этого предварительно выведем некоторые общие соотношения между количеством разложившегося полимера, числом полимерных цепей и концентрацией активных центров, ведущих деполимеризацию. Проведя суммирование в системе уравнений (4) отдельно для dP_j / dt и dR_j / dt , получим:

$$\frac{d \sum_{2}^{\infty} P_j}{dt} = k_{\text{ин}} I \sum_{2}^{\infty} R_j - k_{\text{и}} \sum_{2}^{\infty} (j-1)P_j + (2-\gamma)k_{\text{и}} \sum_{3}^{\infty} (j-2)P_j \quad (5)$$

$$\frac{d \sum_{2}^{\infty} R_j}{dt} = -k_{\text{ин}} I \sum_{2}^{\infty} R_j - k_{\text{д}} R_2 + \gamma k_{\text{и}} \sum_{3}^{\infty} (j-2)P_j = 0 \quad (6)$$

Умножая соответствующие уравнения для dR_j/dt и dP_j/dt в системе уравнений (4) на j и складывая, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\sum_{j=2}^{\infty} jR_j + \sum_{j=2}^{\infty} jP_j\right)}{dt} &= \frac{d\sum_{j=2}^{\infty} jP_j}{dt} = -k_d R_2 - k_d \sum_{j=2}^{\infty} R_j - \\ &- k_u \sum_{j=2}^{\infty} (j-1)jP_j + 2k_u \sum_{j=3}^{\infty} \frac{(j-2)(j+1)}{2} P_j = -k_d R_2 - \\ &- k_d \sum_{j=2}^{\infty} R_j - 2k_u \sum_{j=2}^{\infty} P_j \end{aligned} \quad (7)$$

Обозначим количество полимерных молекул $n = \sum_{j=2}^{\infty} P_j$, количество полимера $\Pi = \sum_{j=2}^{\infty} jP_j$ и количество активных центров $R = \sum_{j=2}^{\infty} R_j$. Вычитая из уравнения (7) уравнение (6), исключая тем самым $k_d R_2$ и преобразуя (5) и (6), получаем окончательно:

$$\frac{dn}{dt} = k_{in} IR - k_u (\Pi - n) + (2 - \gamma) k_u (\Pi - 2n) \quad (5')$$

$$\frac{d\Pi}{dt} = k_{in} IR - \gamma k_u (\Pi - 2n) - k_d R - 2k_u n \quad (7')$$

Для того чтобы иметь возможность в некоторых предельных случаях решить систему (5'), (7'), необходимо выразить R через Π и n . Для этого проведем суммирование уравнений (32) (приложение II) от 2 до $N-1$, а затем экстраполируем решение до бесконечности по длинам молекул. Получим

$$\sum_{j=2}^{\infty} R_j = \frac{k_u}{k_d} \beta \gamma \sum_{j=2}^{\infty} P_j \left[\frac{j-2}{1-\beta} - \frac{\beta - \beta^{j-1}}{(1-\beta)^2} \right]$$

Перейдем к рассмотрению конкретных предельных случаев.

1. **Длина кинетической цепи деполимеризации много меньше среднечисловой степени полимеризации.** Это условие является достаточным для того, чтобы выполнялось

$$\begin{aligned} \sum_{j=2}^{\infty} (j-2)P_j &\gg \sum_{j=2}^{\infty} \frac{\beta - \beta^{j-1}}{1-\beta} P_j \\ R &= \frac{k_u}{k_d} \frac{\beta}{1-\beta} \gamma (\Pi - 2n) = \frac{k_u}{k_{in} I} \gamma (\Pi - 2n) \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя (8) в (5') и (7'), получим:

$$\frac{dn}{dt} = k_u \Pi - 3k_u n; \quad \frac{d\Pi}{dt} = -k_u \frac{k_d}{k_{in} I} \gamma (\Pi - 2n) - 2k_u n \quad (9)$$

Если ингибиование настолько сильное или вероятность образования активного центра при разрыве цепи настолько мала, что уменьшение обще-

го количества полимера (Π) происходит в основном за счет разрывов цепи около конца, т. е. $\frac{k_d}{k_{ин}I} \gamma (\Pi - 2n) \ll 2n$, то задача аналогична рассмотренному Куном [1] случаю гидролиза бесконечно длинных молекул полимера или деструкции полимеров конечного размера [2, 3]. Выражение для среднечисловой степени полимеризации после интегрирования (9) имеет вид

$$\left(\frac{P_n^0}{P_n} \right)^2 - 1 = \frac{(P_n^0)^2}{2} \ln \frac{\Pi_0}{\Pi} \simeq \frac{(P_n^0)^2}{2} \alpha \quad (10)$$

при $\alpha \ll 1$, где $\alpha = \frac{\Pi_0 - \Pi}{\Pi_0}$ — глубина реакции. Уравнение соответствует для любых разумных значений начального молекулярного веса полимера ($P_n^0 \gg 1$) резкому падению молекулярного веса без значительного уменьшения количества полимера.

В этом случае представляет интерес рассмотрение поведения средневесового молекулярного веса или отношения P_w / P_n в зависимости от количества разрушенных в полимере связей. Количество полимерных молекул длиной l , образованных из молекул длиной j , равно [2]

$$W_{j \rightarrow l} = (1 - \lambda)^{l-1} \lambda [2 + (j - l - 1) \lambda]$$

где λ — отношение числа разрушенных связей к общему числу связей i , следовательно, количество молекул длиной l равно

$$P_l = \sum_{j=l+1}^{\infty} (1 - \lambda)^{l-1} \lambda [2 + (j - l - 1) \lambda] P_j^0 + (1 - \lambda)^{l-1} P_l^0$$

Задавая начальное распределение (P_j^0) и вычисляя суммы $\sum_1^{\infty} l^2 P_l$, $\sum_1^{\infty} l P_l$, $\sum_1^{\infty} P_l$, можно найти зависимость средневесового, среднечислового молекулярных весов и отношения P_w / P_n от числа разрывов для произвольного начального МВР.

Как видно из рис. 2, независимо от начального МВР распределение быстро (1–2 разрыва на полимерную цепь) становится наиболее вероятным ($P_w / P_n = 2$). Заметим, что среднечисловой молекулярный вес к этому времени упадет в 2–3 раза, а мономер выделится при начальной среднечисловой степени полимеризации ~ 200 в количестве $\sim 0,04\%$. Закон изменения среднечислового молекулярного веса от числа разрывов достаточно прост ($1 / P_n = 1 / P_n^0 + \lambda$). Это позволяет, изучая падение средневесового молекулярного веса при деструкции по закону случая без деполимеризации, определять ширину (P_w^0 / P_n^0) МВР исходного полимера. Если же в уменьшении количества полимера основную роль играет деполимеризация $\left[\frac{k_d}{k_{ин}I} \gamma (\Pi - 2n) \gg 2n \right]$, решение системы (9) для среднечисловой степени полимеризации $P_n = \Pi / n$ имеет вид:

$$\frac{P_n}{P_n^0} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{k_{ин}I}{\gamma k_d} P_n^0 \alpha} \quad (11)$$

Таким образом, в зависимости от количества ингибитора и начального молекулярного веса образца может быть получено более или менее резкое падение молекулярного веса, причем кривые зависимости P_n / P_n^0 от α должны совпадать для одного и того же произведения концентрации ингибитора на начальный молекулярный вес.

Если существуют два различных активных центра и для обоих выполняется условие малой длины кинетической цепи по отношению к средней степени полимеризации, зависимость P_n от α аналогична (11):

$$\frac{P_n}{P_n^0} = \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{\gamma' k_{\text{д}}'}{k_{\text{ин}}' I_1} + \frac{\gamma^2 k_{\text{д}}^2}{k_{\text{ин}}^2 I_2} \right)^{-1} P_n^0 \alpha}$$

Изменение отношения P_W / P_n от числа разрывов полимерной цепи аналогично только что рассмотренному случаю гидролиза полимера, а количество выделяющегося мономера пропорционально числу разрывов и кинетической длине цепи деполимеризации.

2. Ингибитор отсутствует ($\beta = 1$). а. Оба образующихся при разрыве цепи осколка стабильны ($\gamma = 0$). Этот случай соответствует только что упомянутой задаче Куна о гидролизе полимера.

б. Один осколок стабильный, а другой деполимеризуется до конца ($\gamma = 1$). Эта задача была нами ранее решена [4], и решение имеет вид

$$P_i = \sum_{j=i}^{\infty} P_j^0 \cdot e^{-(i-1)\tau} - \sum_{j=i+1}^{\infty} P_j^0 \cdot e^{-i\tau} \quad 2 \leq i < \infty, \quad (12)$$

где $\tau = k_{\text{д}} t$.

Как было показано в [4], независимо от начального МВР полимера среднечисловая степень полимеризации изменяется по закону: $P_n / P_n^0 = 1 - \alpha$ до достаточно больших глубин реакции. Такая зависимость среднечислового молекулярного веса от степени превращения связана с тем, что после каждого разрыва полимерной цепи одна часть молекулы деполимеризуется до конца, а другая сохраняется, т. е. количество полимерных молекул не меняется. Разрывы полимерной молекулы около конца с последующей деполимеризацией большей части молекулы начинают оказывать влияние на процесс лишь при значительном уменьшении молекулярного веса ($P_n < 10$). Так как при такой деструкции в общем должно изменяться МВР, следует ожидать различного в зависимости от начального МВР поведения средневесовой степени полимеризации. Рассмотрение этого вопроса тем более интересно, что экспериментаторы имеют дело чаще со средневесовым или средневязкостным молекулярным весом.

Монодисперсное распределение. МВР во времени изменяется по закону

$$P_j = \begin{cases} e^{-(j-1)\tau} - e^{-j\tau} & \text{при } j < m \\ e^{-(m-1)\tau} & \text{при } j = m \\ 0 & \text{при } j > m \end{cases}$$

Суммируя jP_j и j^2P_j , можно найти зависимость глубины деполимеризации ($\alpha = 1 - \sum_j P_j / \sum_j P_j^0$) и средневесовой степени полимеризации ($P_W = \sum_j j^2 P_j / \sum_j P_j^0$) от времени:

$$(1 - \alpha)m = (2 - e^{-\tau} - e^{-(m-1)\tau})e^{-\tau}(1 - e^{-\tau})^{-1} \quad (13)$$

$$\frac{P_W}{P_W^0} = \frac{[4 - (2m + 1)e^{-(m-1)\tau} + (2m - 1)e^{-m\tau} - 3e^{-\tau} + e^{-2\tau}]}{(1 - e^{-\tau})(2 - e^{-\tau} - e^{-(m-1)\tau})m} \quad (14)$$

На рис. 3, а приведена теоретическая кривая P_W / P_W^0 от α , построенная по уравнениям (13) и (14). Видно, что кривая идет выше диагонали, причем

$$\left(\frac{dP_W/P_W^0}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = -\frac{1}{3} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dP_W/P_W^0}{d\alpha} \right)_{\alpha=1} = -2$$

Последняя величина говорит о том, что МВР при такой деструкции, как и в задаче Куна, стремится к наиболее вероятному распределению.

Наиболее вероятное распределение, как было показано в [4], не меняет своего вида, и средневесовая степень полимеризации, так же как и среднечисловая изменяется по закону

$$\frac{P_W}{P_{W^0}} = \frac{P_n}{P_n^0} = 1 - \alpha$$

Широкое распределение. В качестве широкого распределения выберем смесь наиболее вероятных распределений с различными молеку-

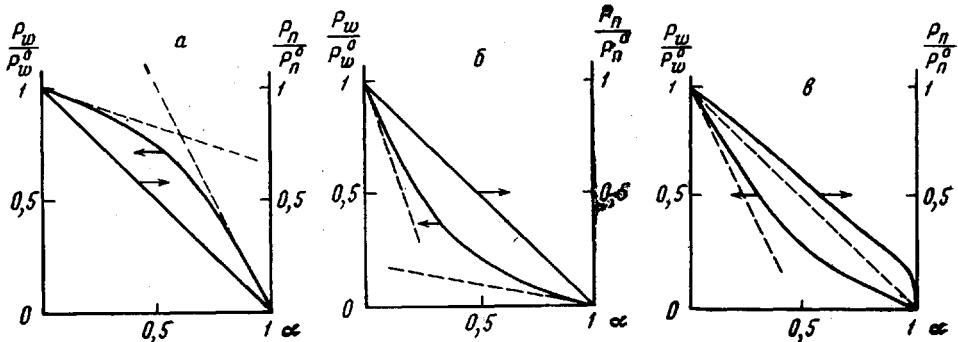


Рис. 3. Теоретические зависимости среднечисловой и средневесовой степени полимеризации от степени превращения:

a — закон случая. Один стабильный осколок. Монодисперсное распределение; *b* — один стабильный осколок. Широкое распределение. $P_1 = 100$, $P_2 = 1000$; *c* — закон случая. Оба осколка деполимеризуются до конца. Широкое распределение. $P_1 = 100$, $P_2 = 1000$

лярными весами

$$P_j^0 = \frac{1}{P_1^2} \cdot e^{-j/P_1} + \frac{1}{P_2^2} \cdot e^{-j/P_2} \quad (15)$$

Подставляя (15) в (12) и заменяя суммирование интегрированием, получаем окончательно

$$P_j = \frac{1}{P_1} (e^\tau - e^{-1/P_1}) e^{-\frac{1+P_1\tau}{P_1} j} + \frac{1}{P_2} (e^\tau - e^{-1/P_2}) e^{-\frac{1+P_2\tau}{P_2} j}$$

Вычисляя интегралы $\int_1^\infty j P_j d_j$ и $\int_1^\infty j^2 P_j d_j$, имеем для глубины реакции и средневесовой степени полимеризации выражения:

$$(1 - \alpha) = \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-1/P_1} - e^{-2/P_1-\tau}}{(1 + P_1\tau)^2} P_1 + \frac{e^{-1/P_2} - e^{-2/P_2-\tau}}{(1 + P_2\tau)^2} P_2 \right] \quad (16)$$

$$P_W = \frac{1}{1 - \alpha} \left[\frac{e^{-1/P_1} - e^{-2/P_1-\tau}}{(1 + P_1\tau)^3} P_1^2 + \frac{e^{-1/P_2} - e^{-2/P_2-\tau}}{(1 + P_2\tau)^3} P_2^2 \right] \quad (17)$$

Для достаточно широких распределений ($P_2 \gg P_1$)

$$\left(\frac{dP_W / P_{W^0}}{da} \right)_{\alpha=0} = -3 \text{ и } \left(\frac{dP_W / P_{W^0}}{da} \right)_{\alpha=1} = -\frac{2P_n^0}{P_{W^0}}$$

что также говорит о том, что деструкция приводит к наиболее вероятному распределению. На рис. 3, б приведена в качестве примера теоретическая кривая, построенная по уравнениям (16) и (17) для $P_1 = 100$ и $P_2 = 1000$. Таким образом, в зависимости от ширины начального МВР полимера кривая зависимости P_W / P_{W^0} от α будет лежать выше (узкое МВР)

или ниже (широкое МВР) диагонали и, следовательно, состояние средневесовой степени полимеризации и в этом случае может служить характеристикой ширины МВР полимера.

в. Оба осколка распадаются до конца ($\gamma = 2$). Система уравнения (4) в этом случае принимает чрезвычайно простой вид: $dP_j/d\tau = -(j-1)P_j$, и, следовательно, $P_j = P_j^0 e^{-(j-1)\tau}$. Заметим сразу, что кривая зависимости среднечисловой степени полимеризации от глубины реакции не может лежать ниже диагонали, так как $P_n / P_n^0 = n_0(1 - a/n)$, где n — количество полимерных цепей, причем n только уменьшается во время реакции. Рассмотрим влияние начального МВР на состояние молекулярных весов во время деструкции.

$$\text{Монодисперсное распределение. } P_j^0 = \begin{cases} 1 & \text{при } j = m \\ 0 & \text{при } j \neq m \end{cases}$$

Распределение в этом случае не меняется по ходу реакции

$$P_j = \begin{cases} e^{-(m-1)\tau} & \text{при } j = m \\ 0 & \text{при } j \neq m \end{cases}$$

и, следовательно, среднечисловая и средневесовая степени полимеризации остаются постоянными, равными m . Действительно, в этом случае полимерная молекула после инициирования полностью деполимеризуется, новых молекул не возникает и оставшиеся имеют одну и ту же длину.

Наиболее вероятное распределение МВР в течение реакции будет иметь вид

$$P_j = \frac{1}{P_n^0} \cdot e^{-(1+P_n^0\tau)/P_n^0 j} e^\tau$$

Уравнения для глубины реакции средневесовой и среднечисловой степеней полимеризации могут быть получены вычислением интегралов:

$$\int_1^\infty P_j d_j; \quad \int_1^\infty j P_j d_j; \quad \int_1^\infty j^2 P_j d_j$$

Имеем

$$(1-a) = \frac{1}{(1+P_n^0\tau)^2}; \quad P_n = \frac{P_n^0}{1+P_n^0\tau};$$

$$P_w = \frac{2P_n^0}{1+P_n^0\tau}; \quad \frac{P_n}{P_n^0} = \frac{P_w}{P_w^0} = \sqrt{1-a}$$

Уменьшение молекулярного веса полимера в этом случае связано с тем, что концентрация более длинных молекул убывает быстрее из-за большого количества мест разрыва цепи и соответственно большей скорости инициирования. Заметим, что симметричное изменение среднечислового и средневесового молекулярных весов происходит не только при наиболее вероятном МВР, но и при любом МВР типа $P_j^0 = j^\alpha e^{-j/P}$.

Широкое распределение. Соответственно по ходу реакции

$$P_j = \left[\frac{1}{P_j^2} e^{-\frac{1+P_1\tau}{P_1}} + \frac{1}{P_2^2} e^{-\frac{1+P_2\tau}{P_2} j} \right] e^\tau.$$

Вычисляя интегралы $\int_1^\infty P_j d_j$; $\int_1^\infty j P_j d_j$ и $\int_1^\infty j^2 P_j d_j$,

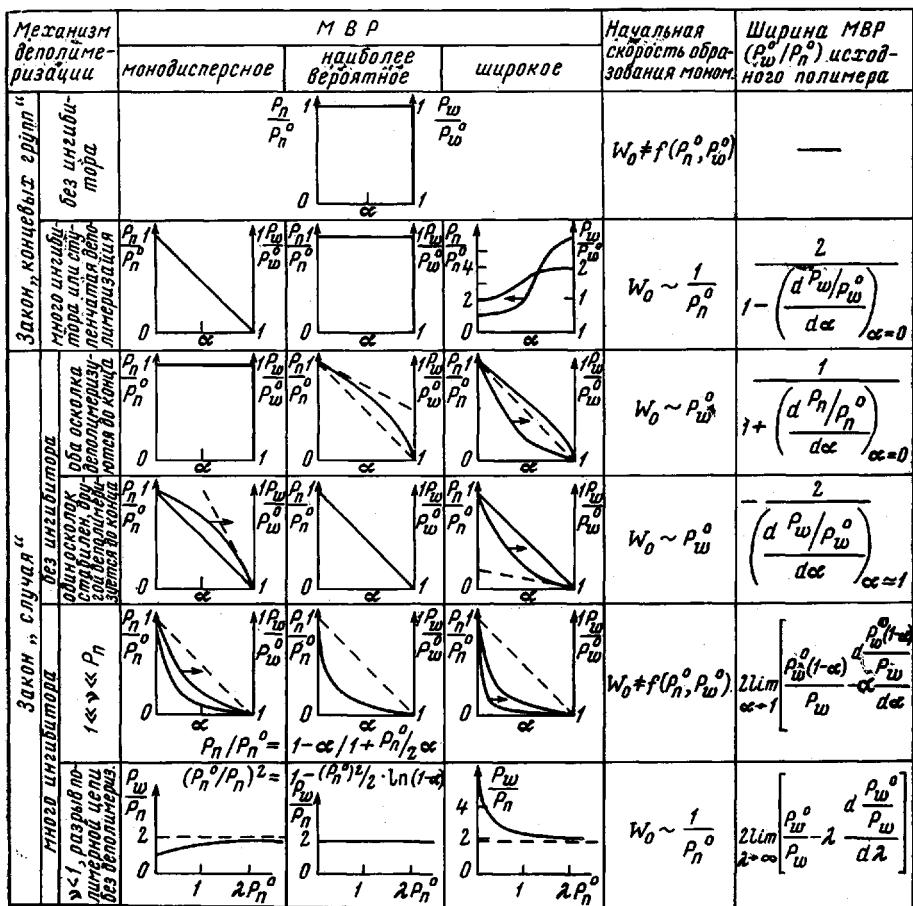
находим:

$$(1-a) \approx \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1+P_1\tau)^2} + \frac{1}{(1+P_2\tau)^2} \right].$$

$$P_W = \frac{1}{1-\alpha} \left[\frac{P_1}{(1+P_1\tau)^3} + \frac{P_2}{(1+P_2\tau)^3} \right]; \quad (18)$$

$$P_n = \frac{\frac{2(1-\alpha)P_1}{1+P_1\tau}}{\frac{1}{1+P_1\tau} + \frac{P_1}{P_2} \frac{1}{1+P_2\tau}}$$

На рис. 3, в представлены теоретические кривые зависимости P_n / P_n^0 и P_W / P_W^0 от α , построенные по формулам (18) для $P_1 = 100$ и $P_2 = 1000$. Как видно, кривая зависимости P_W / P_W^0 от α лежит ниже диагонали. Таким образом, и в этом случае по виду кривой зависимости P_n / P_n^0 или P_W / P_W^0 от α можно сделать выводы о ширине начального МВР полимера. Полученные результаты сведены в таблицу. Сопоставление эксперимен-



тальных данных с приведенными в таблице теоретическими результатами дает возможность однозначного выбора механизма деструкции. Заметим, что в случае трудно фракционируемых полимеров приготовление полимера с заведомо широким распределением легко осуществляется смешением двух полимеров, имеющих произвольное распределение и различные средние молекулярные веса.

Деструкция как метод определения МВР полимеров

Полученные в предыдущей части работы результаты позволяют сделать вывод, что состояние средних молекулярных весов и кинетика дегидратации практически при всех рассмотренных механизмах дегидра-

структур (кроме деструкции по закону концевых групп без ингибитора, лимитирующей реакцией инициирования) зависит от начального молекулярновесового распределения полимера. Это открывает принципиальную возможность вычисления функций МВР из данных по деструкции полимера, причем тот факт, что такое вычисление возможно практически при всех механизмах деструкций, позволяет надеяться на применимость данного метода для широкого круга полимерных систем.

В данной работе мы рассмотрим лишь принципиальные вопросы определения функций МВР из результатов деструкции полимера.

Ступенчатая деполимеризация по закону концевых групп (или деполимеризация в присутствии большого количества ингибитора). Если константа деполимеризации не зависит от времени реакции, то скорость образования мономера в каждый момент времени пропорциональна количеству полимерных молекул, имеющихся в данный момент. К моменту времени t длина всех полимерных молекул уменьшилась на величину k_{dt} (или βt), а молекулы, имевшие в начале реакции длину, меньше чем k_{dt} , выгорели, т. е. скорость деполимеризации пропорциональна количеству полимерных молекул, имевших в начале реакции длину больше некоторой величины (l), которая связана со временем реакции соотношением $l = k_{dl}$. Таким образом, измерение скорости деполимеризации в каждый момент времени дает в этом случае возможность определения интегральной числовой функции распределения. Именно такой способ был впервые предложен Леви с сотрудниками [5]. Зависимость $(w_0 - w_t) / w_0$ (w_0, w_t — начальная скорость деполимеризации и скорость в момент времени t соответственно) от времени дает интегральную числовую функцию распределения, где время реакции пропорционально степени полимеризации. Для того чтобы найти коэффициент пропорциональности между временем и степенью полимеризации, достаточно знать константу деполимеризации или начальный молекулярный вес полимера. Однако величина константы может изменяться во времени (например, из-за изменения концентрации катализатора или температуры). В этом случае определение МВР таким способом становится невозможным и для вычисления функции распределения можно использовать зависимость среднечислового или средневесового молекулярного веса от степени превращения полимера в мономер.

Пусть ρ_j — непрерывная числовая функция распределения, т. е. $\rho_j d_j$ — количество молекул, имеющих длину от j до $j + d_j$. Пусть в некоторый момент времени происходит уменьшение длины всех полимерных молекул на d_j . Тогда количество полимерных молекул уменьшится на величину

$$dn = -\rho_j^0 d_j \quad (19)$$

где ρ_j^0 — начальная функция распределения. Степень превращения увеличится на величину

$$da = \frac{n}{\Pi_0} d_j \quad (20)$$

где Π_0 — начальное количество полимера; n — количество полимерных молекул в данный момент времени. Величина интеграла $\int_0^\infty j^2 \rho_j d_j$ уменьшится на

$$d[P_w \Pi_0 (1 - a)] = -2 \Pi_0 (1 - a) d_j. \quad (21)$$

Подставляя значения $n = \frac{\Pi_0 (1 - a)}{P}$ и $dn = -\frac{\Pi_0}{P_n} da - \frac{\Pi_0 (1 - a)}{P_n^2} dP_n$ в

(19) и (20), можно найти зависимость ρ_j^0 и j от глубины реакции:

$$\rho_j^0 = \frac{\Pi_0(1-a)}{P_n^2} + \frac{\Pi_0}{P_n^3}(1-a)^2 \frac{dP_n}{da} \text{ и } j = \int_0^a \frac{P_n}{1-a} da$$

Сравнивая (20) и (21), можно найти связь между средневесовой и среднечисловой степенью полимеризации

$$P_n = \frac{1}{2} P_W - \frac{1-a}{2} \frac{dP_W}{da} \quad (22)$$

Интегрируя (3), находим связь j и зависимости средневесовой степени полимеризации от глубины реакции

$$j = \int_0^a \frac{P_W}{2(1-a)} da + P_W^0 - P_W$$

Таким образом, зная зависимость P_n или P_W от a , можно вычислить начальную функцию распределения $\rho_j^0 = f(j)$. Заметим, что экспериментальное определение дифференциальной функции распределения ρ_j^0 и зависимости P_W от a затруднительно, так как требует знания d^2P_W/dx^2 , в то время как вычисление интегральной функции распределения может быть проведено более точно

$$\int_0^j \rho_j^0 dz = \frac{\Pi_0}{P_n^0} - \frac{\Pi_0(1-a)}{P_n}$$

так как требует знания лишь P_n или P_W и dP_W/dx . Ширину МВР исходного полимера ($x_0 = P_W^0/P_n^0$) можно вычислить, зная начальное изменение средневесовой степени полимеризации. Преобразуя (22), имеем

$$x_0 = \frac{2}{1 - \left(\frac{dP_W/P_W^0}{da}\right)_{a=0}}$$

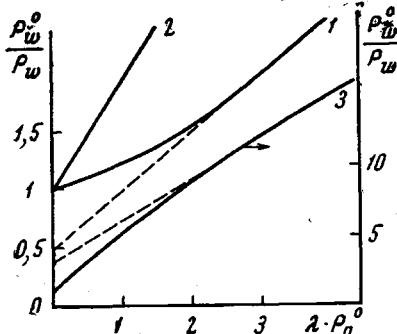


Рис. 4. Зависимость P_W^0/P_W от числа разрывов полимерной цепи. Закон случая. Оба осколка стабильны: монодисперсное (1), наиболее вероятное (2) и широкое (3) распределения. $P_1 = 100$, $P_2 = 1000$

простой способ определения ширины ($x_0 = P_W^0/P_n^0$) МВР исходного полимера. Этот способ основан на том, что при некотором небольшом количестве разрывов цепи ширина МВР полимера становится равной 2 (см. стр. 1480). Пусть в исходном полимере произошло C_0 разрывов цепи,

тогда количество полимерных цепей будет равно $\frac{\Pi}{P_n} = \frac{\Pi_0}{P_n^0} + C_0$ или

$x \frac{\Pi}{P_W} = x_0 \frac{\Pi_0}{P_W^0} + C_0$. Количество полимера при этом практически не изменяется: $\Pi = \Pi_0$. При количестве разрывов порядка нескольких единиц на

полимерную молекулу ширину распределения $x = 2$, и зависимость средневесовой степени полимеризации от C_0 имеет вид

$$\frac{P_{W^0}}{P_W} = \frac{x_0}{2} + \frac{P_{W^0}}{2\Pi_0} \cdot C_0$$

На рис. 4 приведена зависимость P_{W^0}/P_W от $\lambda P_n^0 = C_0 P_{W^0}/\Pi_0 x_0$ для широкого, наиболее вероятного и монодисперсного распределений. Отрезок, отсекаемый на оси ординат асимптотой кривой зависимости P_{W^0}/P_W от C_0 , равен $x_0/2$. Таким образом, изучая зависимость P_W от числа разрывов, можно найти ширину МВР исходного полимера

$$x_0 = 2 \lim_{C_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{P_{W^0}}{P_W} - C_0 \frac{dP_{W^0}/P_W}{dC_0} \right)$$

Отметим, что для вычисления x_0 не нужно знать даже абсолютных значений числа разрывов, а достаточно знать любую величину, пропорциональную C_0 .

2. Длина кинетической цепи деполимеризации значительно меньше степени полимеризации. В этом случае мерой числа разрывов может служить степень превращения полимера в мономер, так как при каждом разрыве полимерной цепи выделяется одно и то же количество мономера, равное

$$z = \frac{\gamma_1 k_d'}{k_{inh}' I_1} + \frac{\gamma_2 k_d'^2}{k_{inh}^2 I_2}$$

В этом случае выражение для среднечисловой степени полимеризации имеет вид

$$\frac{P_n}{P_n^0} = \frac{1-a}{1 + \frac{P_n^0}{z} \cdot a}$$

Подставляя вместо $P_n = P_W/x$ и $P_n^0 = P_{W^0}/x_0$ и преобразуя, имеем

$$\frac{P_{W^0}}{P_W} (1-a) = \frac{x_0}{x} \left(1 + \frac{P_{W^0}}{x_0 z} a \right)$$

В процессе деструкции величина X стремится к 2, и аналогично тому, как мы это делали в предыдущем случае, измеряя зависимость P_W от a и откладывая $P_{W^0}(1-a)/P_W$ от a , можно найти ширину МВР исходного полимера (x_0) и эффективную длину кинетической цепи деполимеризации (z) из величины тангенса угла наклона асимптоты ($\operatorname{tg} \varphi = P_{W^0}/2Z$)

$$x_0 = 2 \lim_{a \rightarrow 1} \left[\frac{P_{W^0}(1-a)}{P_W} - a \frac{d}{da} \left(\frac{P_{W^0}(1-a)}{P_W} \right) \right]$$

3. Оба осколка после разрыва цепи по закону случая деполимеризуются до конца. В этом случае при $\bar{P}_W \gg 1$ можно заменить $P_j = P_j^0 e^{-(j-1)\tau}$ на $P_j = P_j^0 e^{-j\tau}$ или для непрерывной функции распределения $\rho_j = \rho_j^0 e^{-j\tau}$. Измеряемая зависимость степени превращения от времени связана с функцией распределения соотношением

$$\Pi_0(1-a) = \int_0^\infty j e^{-j\tau} \rho_j^0 d_j \quad (23)$$

Зная кинетическую кривую разложения полимера $a = a(t)$, можно, используя преобразование Лапласа [6], найти весовую функцию распре-

деления

$$j\rho_j^0 = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{j\tau} \Pi_0(1-a) d\tau \quad (24)$$

Для вычисления $j\rho_j^0$ необходимо знать константу k_u , которая может быть определена либо из независимых измерений скорости разрыва полимерных цепей, либо из значений молекулярных весов. Дифференцируя (23) по времени, имеем

$$da/dt = k_u P_W(1-a),$$

т. е., зная средневесовую степень полимеризации и скорость деполимеризации, можно найти константу k_u . Для числа полимерных молекул имеем

$$\int_0^\infty e^{-jt} \rho_j^0 d_j = \frac{\Pi_0(1-a)}{P_n}$$

Дифференцируя обе части уравнения по времени, окончательно приходим к соотношению

$$\left(\frac{1}{P_n} + \frac{1-a}{P_n^2} \frac{dP_n}{da} \right) \frac{da}{dt} = k_u(1-a)$$

Или, интегрируя (23) по времени от начального момента до конца реакции, имеем:

$$\int_0^\infty \Pi_0(1-a) dt = \int_0^\infty \int_0^\infty j\rho_j^0 e^{-\tau_j} d_j dt = \frac{1}{k_u} \int_0^\infty \rho_j^0 d_j = \frac{1}{k_u} \frac{\Pi_0}{P_n^0}$$

т. е.

$$k_u = \frac{1}{P_n^0 \int_0^\infty (1-a) dt}$$

Таким образом, зная среднечисловую степень полимеризации исходного полимера и кинетическую кривую деполимеризации, также можно определить константу k_u .

Приведенные рассуждения справедливы лишь в том случае, если константа скорости инициирования или разрыва цепи не зависит от времени реакции. Однако при неизотермических условиях или при выгорании агента, приводящего к разрыву цепи и пр., это условие не будет выполняться. Вычисление функции МВР в этом случае становится возможным, если известна зависимость средневесовой или среднечисловой степени полимеризации от степени превращения.

Пусть в любой момент времени уменьшение количества молекул данной длины пропорционально степени полимеризации, т. е.

$$d\rho_j = -j\rho_j k(t) dt \text{ и } \rho_j = \rho_j^0 e^{-\int_0^t k(t) dt}$$

Следовательно, для обращения кинетической кривой по уравнению (24) в этом случае необходимо использовать некоторое эффективное время

$$\tau_{\text{эфф}} = \int_0^t k(t) dt. \quad \text{Выведем соотношения, связывающие это эффективное время с зависимостью средневесовой или среднечисловой степени полимеризации от глубины реакции. Количество мономера, выделяющееся в каж-$$

дый момент времени, равно

$$\Pi_0 da = - \int_0^\infty j d\rho_j d_j = \int_0^\infty j^2 \rho_j d_j k(t) dt = P_w \Pi_0 (1-a) k(t) dt. \quad (25)$$

Аналогично изменение количества полимерных молекул равно

$$d \frac{\Pi_0 (1-a)}{P_n} = \int_0^\infty d\rho_j d_j = - \int_0^\infty j \rho_j d_j k(t) dt = - \Pi_0 (1-a) k(t) dt \quad (26)$$

Интегрируя (25) и (26) по времени, получим связь между эффективным временем и степенью превращения:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{эфф}} &= \int_0^\alpha \frac{da}{P_w (1-a)}; \\ \tau_{\text{эфф}} &= \int_0^\alpha \frac{da}{P_w (1-a)}; \quad \tau_{\text{эфф}} = \int_0^\alpha \frac{da}{P_n (1-a)} + \frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0}; \\ |P_w = P_w(a), P_n = P_n(a)|, \end{aligned}$$

т. е. «исправленную» кинетическую кривую, которая может быть обращена с помощью преобразования Лапласа по уравнению (24). Для определения ширины МВР исходного полимера достаточно знать изменение среднечисловой степени полимеризации от степени превращения в начале реакции. Сравнивая (25) и (26) и исключая эффективное время ($d\tau_{\text{эфф}}$), получаем следующее соотношение между средними степенями полимеризации:

$$\left(\frac{1}{P_n} + \frac{1-a}{P_n^2} \frac{dP_n}{da} \right) P_w = 1 \quad (27)$$

Преобразуя уравнение (27), имеем для ширины МВР исходного полимера уравнение

$$x_0 = \frac{P_w^0}{P_n^0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{dP_n/P_n^0}{da} \right)_{a=0}}$$

4. Один из осколков, образующихся при разрыве цепи, деполимеризуется до конца, другой — стабильный. Переход в уравнении 2б в работе [4] к непрерывным функциям распределения приводит к следующему уравнению для функции распределения:

$$d\rho_i/d\tau = -j\rho_j + \int_j^\infty \rho_l dl$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\rho_j = e^{-j\tau} \left[\rho_j^0 + \tau \int_j^\infty \rho_l^0 dl \right]$$

Количество полимера, равное $\int_0^\infty j \rho_j d_j$, после преобразований принимает вид

$$\Pi_0 (1-a) = \int_0^\infty e^{-j\tau} \left(\int_j^\infty \rho_l dl \right) d_j \quad (28)$$

Применяя преобразование Лапласа [6], найдем интегральную функцию распределения

$$\int_j^\infty \rho_l^0 dl = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{j\tau} \Pi_0(1-a) d\tau,$$

или дифференциальную функцию распределения

$$\rho_j^0 = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{j\tau} \left[\frac{\Pi_0}{P_n^0} - \tau \Pi_0(1-a) \right] d\tau$$

Для вычисления функций распределения необходимо знать константу скорости разрыва цепи k_u , которая может быть определена либо независимым путем, либо вычислена из данных по скорости деполимеризации и средневесовой степени полимеризации. Дифференцируя (28) по времени и вычисляя интеграл

$$\int_0^\infty j^2 \rho_j d_j, \quad \text{находим}$$

$$\frac{da}{dt} \Pi_0 = k_u \int_0^\infty j e^{-j\tau} \int_j^\infty \rho_l^0 dl = k_u \frac{P_w \Pi_0 (1-a)}{2} \quad (29)$$

Таким образом, зная da/dt и P_w , можно найти константу k_u . Если скорость разрыва цепи по каким-либо причинам изменяется в процессе деполимеризации, для вычисления функции распределения можно использовать зависимость средневесовой степени полимеризации от степени превращения. Для этого, так же как и в предыдущем случае, введем эффективное время полимеризации по уравнению

$$\tau_{\text{эфф}} = \int_0^a \frac{2da}{P_w (1-a)}$$

Применяя к полученной таким образом исправленной кинетической кривой преобразование Лапласа, можно найти функцию распределения. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от глубины реакции в данном случае не зависит от МВР исходного полимера и поэтому не дает дополнительной информации.

Для вычисления ширины МВР исходного полимера $|P_w^0 / P_n^0|$ выясним, как изменяется отношение P_w / P_n в ходе деструкции. Из уравнений (28) и (29) и закона изменения среднечисловой степени полимеризации $P_n = P_n^0(1-a)$, находим

$$\frac{P_w}{P_n} = \frac{2\Pi_0}{P_n^0} \frac{\int_0^\infty j e^{-j\tau} d_j \int_j^\infty \rho_l^0 dl}{\left(\int_0^\infty e^{-j\tau} d_j \int_j^\infty \rho_l^0 dl \right)^2}$$

или, вычисляя интегралы, получаем

$$\frac{P_w}{P_n} = \frac{2\Pi_0}{P_n^0} \frac{\frac{\Pi_0}{P_n^0} - \int_0^\infty e^{-j\tau} \rho_j^0 d_j - \tau \int_0^\infty e^{-j\tau} j \rho_j^0 d_j}{\left(\frac{\Pi_0}{P_n^0} - \int_0^\infty e^{-j\tau} \rho_j^0 d_j \right)^2} \quad (30)$$

На глубоких стадиях реакции все интегралы в уравнении (30) стремятся

к нулю, и, следовательно, $\lim_{\alpha \rightarrow 1} P_W / P_n = 2$ или

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{P_W^0(1-\alpha)}{P_W} = \frac{x_0}{2} \quad \text{или} \quad x_0 = -\frac{2}{\left(\frac{dP_W/P_W^0}{da}\right)_{\alpha=1}}.$$

Таким образом, измеряя средневесовую степень полимеризации на глубоких стадиях реакции, можно определить ширину МВР исходного полимера.

Кратко остановимся на возможности анализа сополимеров, в котором блоки одного или нескольких мономеров способны деполимеризоваться. Принципиальная задача разложения такого сополимера сводится к какому-либо из рассмотренных выше случаев. Так, при деполимеризации блоков одного из сомономеров с конца цепи, кинетика выделения мономера аналогична кинетике деполимеризации гомополимера, имеющего МВР такое же, как и концевые группы данного сомономера. Деполимеризация по закону случая, при которой после разрыва цепи происходит полная деполимеризация блока одного из сомономеров, после чего выделение сомономера прекращается, соответствует деполимеризации по закону случая гомополимера, имеющего МВР такое же, как и все блоки деполимеризующегося сомономера. Обработка кинетических данных деполимеризации в этих случаях описанными выше методами позволяет вычислить функции распределения блоков сомономеров по длинам. Таким образом, изучение деструкции полимеров может дать большую информацию о молекулярно-весовом распределении исходного полимера. Кроме того, изучение кинетики деструкции может оказаться перспективным методом анализа сополимеров, открывая возможности определения функции распределения концевых и внутренних блоков деполимеризующегося мономера по длинам.

Приложение I

ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ДЕСТРУКЦИИ ПО ЗАКОНУ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Система 1 в стационарном случае ($dR_i / dt = 0$) может быть решена методом, использованным в [4] без учета выгорания ингибитора. Этот метод заключается в том, что предполагается существование некоторой предельной длины полимерных молекул (N). Затем проводится последовательное решение системы от уравнения для молекулы длиной N (P_N) к уравнениям для более коротких молекул. После этого решение может быть экстраполировано к бесконечно длинным молекулам. Однако мы приведем здесь вероятностное решение этой задачи. Введем вероятность акта деструкции

$$\beta = \frac{k_d}{k_d + k_{in}I} \quad \text{и акта ингибирования} \quad 1 - \beta = \frac{k_{in}I}{k_d + k_{in}I}.$$

Образование активной молекулы из неактивной (иницирование) происходит с константой k_{in} , причем, если непосредственно за этой реакцией последует ингибирование, длина молекулы останется той же. Назовем удачной реакцией иницирования, за которой следует деполимеризация. Такая реакция протекает с константой $k_{in}\beta$. Реакции иницирования для данной полимерной цепи являются мономолекулярными последовательными актами. Поэтому вероятность того, что данная молекула претерпела к моменту времени t k актов удачного иницирования, равна

$$\frac{(\beta k_{in}t)^k}{k!} \cdot e^{-\beta k_{in}t}$$

$$\text{или, обозначая } \tau = k_{in}t, \frac{(\beta\tau)^k}{k!} e^{-\beta\tau} \quad (\text{см. [7]}).$$

Молекула длиной j может быть получена из первичной молекулы длиной $j+l$ различными способами. Ниже приведены эти способы, их количество и вероятности.

Таким образом, молекула длиной j образуется из молекулы длиной $j+l$ с вероятностью:

$$W_{j+l \rightarrow j} = \sum_{k=1}^l \frac{(l-1)!}{(k-1)!(l-k)!} \frac{(\beta\tau)^k}{k!} \cdot e^{-\beta\tau} \cdot \beta^{l-k} (1-\beta)^k$$

Способ	Количество	Вероятность
a) 1 удачное инициирование $l - 1$ деполимеризация 1 ингибирирование	1	$\frac{\beta\tau}{1!} e^{-\beta\tau} \beta^{l-1} (1-\beta)$
b) 2 удачных инициирования $l - 2$ деполимеризация 2 ингибирирования	$l - 1$	$\frac{(\beta\tau)^2}{2!} e^{-\beta\tau} \beta^{l-2} (1-\beta)^2$
$\dots \dots \dots$	$\dots \dots \dots$	$\dots \dots \dots$
k удачных инициирований $l - k$ деполимеризаций k ингибирирований	$C_{l-k}^{k-1} = \frac{(l-1)!}{(k-1)!(l-k)!}$	$\frac{(\beta\tau)^k}{k!} e^{-\beta\tau} \beta^{l-k} (1-\beta)^k$
$\dots \dots \dots$	$\dots \dots \dots$	$\dots \dots \dots$
l удачных инициирований l ингибирирований	1	$\frac{(\beta\tau)^l}{l!} \cdot e^{-\beta\tau} (1-\beta)^l$

Следовательно, общее выражение для концентрации молекул длиной j во времени будет иметь вид

$$P_j = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^l \frac{(l-1)!}{(k-1)!(l-k)!} \frac{\tau^k}{k!} \beta^l (1-\beta)^k e^{-\beta\tau} P_{j+l}^0 + P_{j+1}^0 e^{-\beta\tau} = \\ = \left[\sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=k}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \beta^l (1-\beta)^k \frac{(l-1)!}{(k-1)!(l-k)!} P_{j+l}^0 + P_{j+1}^0 e^{-\beta\tau} \right], \quad (31)$$

где P_{j+l}^0 — начальная концентрация молекул длиной $j+l$. Кинетическое решение системы (1) дает тот же результат. Численное вычисление зависимости функции распределения или любой средней величины (степень превращения, средние молекулярные веса и др.) от времени может быть проведено на ЭВМ.

Приложение II ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРА ПО ЗАКОНУ СЛУЧАЯ

Для решения систем уравнений (4) воспользуемся тем же методом, что и в [4]. Предположим, что длина полимерных молекул ограничена (самая длинная молекула имеет N звеньев мономера). Применим метод стационарных концентраций ($dR_j/dt = 0$), что возможно в случае медленного инициирования и быстрой деполимеризации до конца цепи или ингибирирования. Тогда

$$R_j = \frac{k_{ii}}{k_d} \gamma \beta \sum_{l=j+1}^N F_l \sum_{k=0}^{l-j-1} \beta^k \quad 2 \leq j \leq N-1, \quad (32)$$

где $\beta = \frac{k_d}{k_d + k_{ii} I}$, и система (4) сводится к следующей системе для P_j :

$$\frac{dP_j}{d\tau} + (j-1)P_j = \sum_{l=j+1}^N X_{l-j} P_l \quad 2 \leq j \leq N-1, \quad (33)$$

где $\tau = k_{ii} t$, $X_n = 2 - \gamma + \gamma(1-\beta) \sum_{k=0}^{n-1} \beta^k$.

Система (33) может быть представлена в матричном виде:

$$\frac{d\bar{P}}{d\tau} = A\bar{P}, \quad (34)$$

где \bar{P} — столбец $\begin{vmatrix} P_N \\ \vdots \\ P_2 \end{vmatrix}$, A — матрица $\begin{pmatrix} 1-N & 0 & \dots & 0 & 0 \\ X_1 & 2-N & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ X_{N-2} & X_{N-3} & \dots & X_{i-1} & \end{pmatrix}$

Собственные значения матрицы A , очевидно, равны $\lambda_1 = -1; \lambda_i = -i, \dots, \lambda_{N-1} = -(N-1)$ и, следовательно, общее решение системы (34) имеет вид

$$\bar{P} = c_1 \bar{f}^1 e^{-\tau} + \dots + c_{N-1} \bar{f}^{N-1} e^{-(N-1)\tau} \quad (35)$$

где C_1, \dots, C_{N-1} — произвольные постоянные, а $\bar{f}^1, \dots, \bar{f}^{N-1}$ — собственные векторы матрицы A . Для нахождения собственного вектора \bar{f}^i необходимо решить следующую систему уравнений: $(A - \lambda_i E) \bar{f}^i = 0$ или

$$\begin{pmatrix} 1-N+i & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ X_1 & 2-N+i & & & & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & & & \vdots \\ X_{N-i-1} & \dots & \dots & X_1 & 0 & \dots & 0 \\ X_{N-i} & \dots & \dots & X_2 & X_1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{N-2} & \dots & \dots & \dots & \dots & -1+i & f_1^i \\ \vdots & & & & & \vdots & \vdots \\ X_1 & & & & & & f_{N-1}^i \\ \vdots & & & & & & f_{N-2}^i \\ & & & & & & \vdots \\ & & & & & & f_i^i \\ & & & & & & \vdots \\ & & & & & & f_1^i \end{pmatrix} = 0$$

Легко видеть, что $f_{N-1}^i = \dots = f_{i+1}^i = 0$. Полагаем $f_i^i = 1$ (уравнение для f_i^i обращается в тождество). Тогда f_1^i, \dots, f_{i-1}^i являются решением системы

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ X_1 & 2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i-2} & X_{i-3} & \dots & i-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{i-1}^i \\ \vdots \\ f_1^i \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_{i-1} \end{pmatrix} \quad (36)$$

Решение системы (36) записывается в виде

$$f_k^i = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & X_1 & \dots & 0 \\ X_1 & 2 & \dots & X_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i-k} & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ X_{i-2} & \dots & X_{i-1} & \dots & i-1 & \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ X_1 & 2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i-2} & \dots & i-1 & \end{vmatrix}} = \frac{(i-1)!}{(i-k)!} \frac{i-k-1 X_{i-k-1}}{(i-1)!} \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & X_1 & \dots & 0 \\ X_1 & 2 & \dots & X_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i-k-1} & \dots & X_1 & X_{i-k} & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ & & & & & i-k-1 X_{i-k-1} \end{vmatrix}$$

Таким образом, элементы собственных векторов равны:

$$f_k^i = \begin{cases} -\frac{1}{(i-k)!} \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & X_1 \\ X_1 & 2 & \dots & X_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i-k-1} & \dots & X_{i-k} & \end{vmatrix} & \text{при } k < i \\ 1 & \text{при } k = i \\ 0 & \text{при } k > i \end{cases}$$

Для того чтобы найти частное решение системы (34), удовлетворяющее начальными условиям $\bar{P} = \bar{P}^0$ при $\tau = 0$ (здесь \bar{P}^0 — МВР полимера до деструкции), необходимо определить произвольные постоянные C_1, \dots, C_{N-1} . Решение (35) при $\tau = 0$ обращается в

$$\bar{P}^0 = C_1 \bar{f}^1 + C_2 \bar{f}^2 + \dots + C_{N-1} \bar{f}^{N-1} \quad (37)$$

или в матричном виде: $\bar{F} \cdot \bar{C} = \bar{P}^0$,

где \bar{C} — столбец произвольных постоянных $\begin{pmatrix} C_{N-1} \\ \vdots \\ C_1 \end{pmatrix}$, а матрица F :

$$\bar{F} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ f_1^{N-1} & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_1^{N-1} & \dots & f_1^2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Так как f_k^i зависит лишь от разности $i - k$, то

$$\bar{F} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ f_1^2 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_1^{N-1} & \dots & f_1^2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Решение системы (37) находится таким же образом, как и системы (36), и равно

$$C_i = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & P_{N^0} \\ f_1^2 & 1 & \dots & P_{N-1}^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_1^{N-i} & \dots & P_{i+1}^0 \end{vmatrix}$$

Нами найдено, таким образом, общее решение поставленной задачи: деструкция полимера по закону случая с ингибирированной деполимеризацией.

При разрыве полимерной цепи возможно образование двух различных активных центров, обладающих различной реакционной способностью как по отношению к деполимеризации, так и в реакции ингибирирования. Общее решение задачи с двумя активными центрами совпадает с решением задачи для одного активного центра. Только коэффициенты X_n в этом случае имеют значение:

$$X_n = 2 - \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_1(1 - \beta_1) \sum_{k=0}^{n-1} \beta_1^k + \gamma_2(1 - \beta_2) \sum_{k=0}^{n-1} \beta_2^k,$$

где индекс 1 означает, что данный параметр относится к первому активному центру, а индекс 2 — ко второму.

Выводы

1. Рассмотрено влияние МВР исходного полимера на кинетику ингибирированной и неингибирированной деполимеризации и на зависимость средних молекулярных весов от глубины реакции.

2. Найдено общее решение задачи об изменении молекулярновесового распределения (МВР) полимера во времени при деполимеризации по закону «концевых групп» и закону «случая» при наличии линейной гибели активных центров деполимеризации на ингибиторе.

а. При деполимеризации по закону концевых групп в отсутствие ингибитора (медленное инициирование и быстрая деполимеризация до конца макромолекулы) МВР полимера не меняется в ходе реакции и не влияет на кинетику процесса. В присутствии большого количества ингибитора или при ступенчатой деполимеризации средние молекулярные веса для монодисперсного МВР исходного полимера уменьшаются по закону $P_n = P_w = P_n^0(1 - a)$, для наиболее вероятного МВР остаются постоянными и для широкого МВР ($P_w / P_n > 2$) увеличиваются в процессе деструкции.

б. При деполимеризации по закону случая в присутствии большого количества ингибитора (длина кинетической цепи деполимеризации значительно меньше материальной) происходит резкое уменьшение средних молекулярных весов, причем МВР полимера быстро становится наиболее вероятным, и отношение средневесового и среднечислового молекулярных весов стремится к 2.

в. В отсутствие ингибитора, если после разрыва цепи один осколок макромолекулы остается стабильным, а другой деполимеризуется до конца, среднечисловой молекулярный вес меняется по закону $P_n =$

$= P_n^0(1 - a)$, а МВР полимера стремится к наиболее вероятному, т. е. отношение $P_w / P_n \rightarrow 2$. Если после разрыва цепи оба осколка разлагаются до конца, средние молекулярные веса не меняются для монодисперсного МВР исходного полимера, уменьшаются по закону $P_n / P_n^0 = P_w / P_w^0 = \sqrt{1 - a}$ для наиболее вероятного МВР, для широкого МВР средневесовой молекулярный вес уменьшается в большей степени, чем среднечисловой.

3. Предложен метод анализа МВР полимеров, основанный на исследовании кинетики деполимеризации и зависимостей молекулярных весов от глубины реакции.

а. Если эффективные константы скорости всех стадий процесса (инициирования, деполимеризации, ингибирования) остаются постоянными в ходе реакции, обработка кинетических кривых деструкции для случая ступенчатой деполимеризации по закону концевых групп или деполимеризации по закону случая дает возможность вычислить функцию МВР исходного полимера.

б. Если эффективные константы стадий процесса зависят от времени, для вычисления функции МВР исходного полимера можно использовать зависимости средневесового или среднечислового молекулярных весов от степени превращения полимера в мономер.

в. При деструкции по закону случая с большим количеством ингибитора ширина МВР исходного полимера (отношение P_w / P_n) может быть определена с помощью простой обработки зависимости средневесового молекулярного веса от глубины деполимеризации или от числа разрывов полимерной цепи.

4. Предложен метод анализа сополимеров, в частности определение функции распределения блоков сомономеров по длинам и ширины МВР сополимера, основанный на измерении кинетики деструкции сополимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, Ber., 63, 1503, 1930.
2. E. W. Montroll, R. Simha, J. Chem. Phys., 8, 721, 1940.
3. R. Simha, J. Appl. Phys., 12, 569, 1941.
4. Л. А. Дудина, Ал. Ал. Берлин, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 580, 1963.
5. J. Levai, K. Matobscsy, M. Toht, Kozlemenyei a Magyar Tudomanyos Akademia Tudomanyok Ostalyanak, 25, 335, 1966.
6. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, Теория функций комплексного переменного. Физматгиз, 1958.
7. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 187, 1965.

MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS IN COURSE OF DEGRADATION

Al. Al. Berlin, N. S. Enikolopyan

Summary

Theoretical analysis of behavior of average molecular weights, molecular-weight distribution (MWD) and kinetics at random degradation of polymer and at degradation from end groups has been carried out. The considerable effect of MWD in initial polymer on these characteristics has been demonstrated. Method of analysis of MWD of homo- and copolymers and distribution of blocks of monomer segments on length in copolymers based on kinetics of degradation and dependences of molecular weights on extent of the reaction has been proposed.