

УДК 547.8:539.107:541.64

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

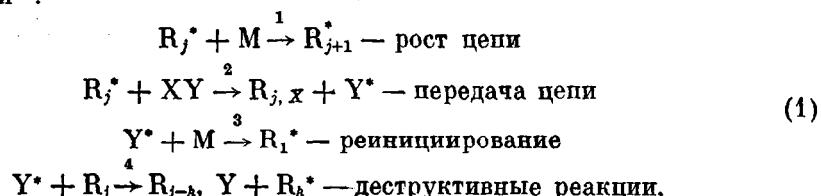
С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, В. И. Иржак,  
А. И. Прихоженко, Н. С. Ениколопян

В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что при мгновенном инициировании для обратимой полимеризации молекулярно-весовое распределение (МВР) остается пуассоновским до самых больших глубин полимеризации и лишь при установлении термодинамического равновесия оно становится равновесным. К равновесному МВР приводит [2] также реакция передачи цепи с разрывом, однако, в отличие от предыдущего, экспоненциальное распределение в этом случае может устанавливаться при глубинах полимеризации, далеких от термодинамического равновесия [3].

Несмотря на то, что деструктивные реакции не являются равновесными, при протекании этих реакций в полимеризационной системе распределение макромолекул может стать экспоненциальным либо когда удовлетворяются условия задачи Куна [4], либо когда скорость деструкции цепей изменяется так, что изменение скоростей передачи цепей и роста цепей не успевают возмущать установившееся молекулярно-весовое распределение, т. е. удовлетворяются стационарные условия задачи Куна. Последнее означает наличие неких соотношений как между константами скоростей этих реакций, так и между начальными концентрациями мономера, передатчика цепи и катализатора, в противном случае МВР образовавшегося полимера может быть любым, в частности пуассоновским.

В данной работе теоретически исследовано изменение МВР образовавшегося полимера и молекулярных весов с глубиной превращения при полимеризации гетероциклов и других соединений, приводящих к образованию гетероцепочных полимеров, когда в полимеризационной системе протекают деструктивные реакции, а также определены условия установления экспоненциального и пуассоновского молекулярно-весовых распределений. При мгновенном инициировании для обратимой полимеризации отношение средне-весового молекулярного веса к средне-численному молекулярному весу  $P_v/P_n = 1$  практически до установления термодинамического равновесия [1], поэтому для простоты реакцию роста цепей будем рассматривать как необратимую.

В общем виде реакции растущей макромолекулы при образовании гетероцепочных полимеров путем полимеризации можно представить следующей схемой \*:



\* В схеме (1) не учитывается реакция передачи цепи с разрывом, поскольку этот случай уже был рассмотрен [3].

где  $R_j^*$  — активный растущий  $j$ -мер,  $M$  — текущая концентрация мономера,  $XY$  — низкомолекулярный передатчик цепи,  $Y^*$  — активный осколок низкомолекулярного вещества.

При полимеризации гетероциклов в присутствии низкомолекулярных соединений наличие деструктивных реакций приводит к образованию в реакционной системе макромолекул следующих трех типов:  $R_i$  — мертвые,  $R_j^*$  — активные с одного конца и  $R_j^{**}$  — активные с двух концов.

Система дифференциальных уравнений, описывающая рассматриваемый процесс, представлена ниже:

$$\begin{aligned} \frac{dR_j}{d\tau} &= \frac{1}{2} \frac{Y^*}{c_0} \sum_{j+1}^{\infty} (R_a^* + 2R_a) + \varepsilon \frac{R_j^*}{c_0} [XY] - \eta \frac{Y^*}{c_0} (j-1) R_j; \\ \frac{dR_j^*}{d\tau} &= \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_{j+1}^{\infty} (R_a + R_a^* + R_a^{**}) + \varepsilon \frac{XY}{c_0} (2R_j^{**} - R_j^*) + \\ &\quad + \frac{M}{c_0} (R_{j-1}^* - R_j^*) - \eta \frac{Y^*}{c_0} (j-1) R_j^*; \\ \frac{dR_j^{**}}{d\tau} &= \frac{1}{2} \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_{j+1}^{\infty} (R_a^* + 2R_a^{**}) + 2 \frac{M}{c_0} (R_{j-1}^{**} - R_j^{**}) - \\ &\quad - \eta \frac{Y^*}{c_0} (j-1) R_j^{**} - 2\varepsilon \frac{R_j^{**}}{c_0} [XY]; \\ \frac{dY^*}{d\tau} &= \varepsilon \frac{c_0 - Y^*}{c_0} [XY] - \eta \frac{Y^*}{c_0} \left[ M_0 - M - \sum_1^{\infty} (R_a + R_a^* + R_a^{**}) \right] - \frac{Y^*}{c_0} M; \\ \frac{d[XY]}{d\tau} &= -\varepsilon \frac{[XY]}{c_0} \sum_1^{\infty} (R_a^* + 2R_a^{**}), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  и  $\eta$  — отношение констант скоростей передачи цепи и деструкции цепей к константе скорости роста цепи соответственно,  $c_0$  — начальная концентрация катализатора,  $d\tau = k_p c_0 dt$ ,  $k_p$  — константа скорости роста цепей.

Суммируя первые три уравнения системы (2), получим

$$\begin{aligned} \frac{d \sum R_j}{d\tau} &= \frac{1}{2} \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_1^{\infty} (j-1) (R_j^* + 2R_j) + \varepsilon \frac{[XY]}{c_0} \sum_1^{\infty} R_j^* - \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_1^{\infty} (j-1) R_j \\ \frac{d \sum R_j^*}{d\tau} &= \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_1^{\infty} (j-1) (R_j + R_j^* + R_j^{**}) + \\ &\quad + \varepsilon \frac{[XY]}{c_0} \sum_1^{\infty} (2R_j^{**} - R_j^*) - \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_1^{\infty} (j-1) R_j^* \\ \frac{dR_j^{**}}{d\tau} &= \frac{1}{2} \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_1^{\infty} (j-1) (R_j^* + 2R_j^{**}) - \\ &\quad - \eta \frac{Y^*}{c_0} \sum_1^{\infty} (j-1) R_j^{**} - 2\varepsilon \frac{[XY]}{c_0} \sum_1^{\infty} R_j^{**}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из систем (2) и (3) следует, что

$$\frac{d [\sum (R_j^* + R_j^{**}) - Y^* - XY]}{d\tau} \equiv \frac{d (\Sigma L_j - Y^* - XY)}{d\tau} = 0, \quad (4)$$

откуда

$$\sum_{j=1}^{\infty} L_j = c_0 + [XY]_0 - [XY] - Y^*. \quad (5)$$

С учетом  $\frac{dM}{dt} = -M$  и  $aM_0 = M_0 - M$  из выражения (5) закон изменения числового молекулярного веса от глубины превращения можно представить следующим образом:

$$\bar{P}_n = \frac{aM_0}{[XY]_0 [1 - (1 - a)^t] + c_0 \left[ 1 - 1 \left( 1 + \frac{M_0 (\alpha\eta + \frac{1-\alpha}{\varepsilon})}{[XY]_0 (1 - \frac{\alpha}{\alpha_{np}}) \varepsilon} \right) \right]} \quad (6)$$

Анализ выражения (6) показывает, что когда  $\varepsilon \ll 1$ ,  $[XY]_0 \approx c_0$ , то при любом  $\eta$  выражение (6) преобразуется в

$$\bar{P}_n = \frac{aM_0}{c_0} \quad (7)$$

и молекулярно-весовое распределение в этом случае остается пуассоновским до больших глубин полимеризации.

При  $\varepsilon \gg 1$ ,  $\eta \approx 1$  и  $[XY]_0 \approx c_0$  выражение (6), начиная с довольно малых глубин превращения, преобразуется в

$$\bar{P}_n = \frac{aM_0}{c_0 + [XY]_0}, \quad (8)$$

а это означает, что лишь в начале процесса полимеризации должно наблюдаться расширение МВР, поскольку к моменту практически полного расходования передатчика заполимеризованный мономер составляет ничтожную долю от начальной концентрации мономера.

Действительно, решение системы (2) на ЭВМ М-20 при значениях констант  $\varepsilon = 0,01; 10$ ;  $\eta = 1$  и при начальных условиях  $M_0 = 10$  моль/л;  $[XY]_0 = c_0 = 0,1$  моль/л в виде отношения  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$ , где  $\bar{P}_w$  — средневесовой молекулярный вес, показывает (рис. 1), что в первом случае (рис. 1, кривая 1) отношение  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  остается равным единице до больших глубин пре-

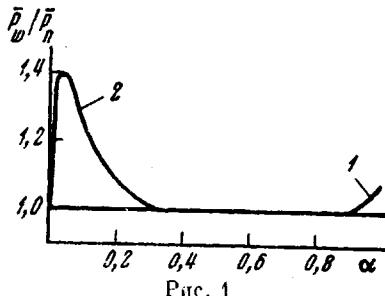


Рис. 1

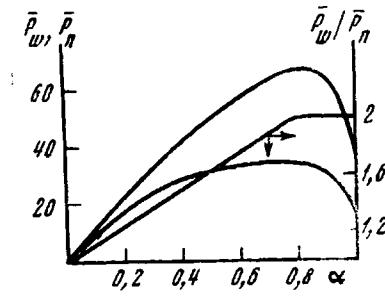


Рис. 3

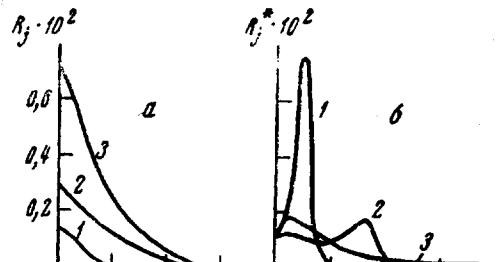


Рис. 2

Рис. 1. Изменение отношения  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  с глубиной полимеризации (пояснения к рисункам см. текст)

Рис. 2. Изменение МВР для макромолекул  $R_j$  (a),  $R_j^*$  (б),  $R_j^{**}$  (в) и  $L_j$  (г) с глубиной полимеризации;  $\alpha = 0,18$  (1);  $0,63$  (2) и  $0,93$  (3)

Рис. 3. Изменение молекулярных весов и отношения  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  с глубиной полимеризации

вращения, а во втором случае (рис. 1, кривая 2) МВР полимера становится пуссоновским, начиная с глубин превращения, равных 0,2—0,3. Указанный первый случай при больших концентрациях передатчика является случаем, когда выполняются условия задачи Куна. Действительно, как следует из решений системы (2) (рис. 2, 3), при  $[XY] = 1$  моль/л в конце процесса полимеризации отношение  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  стремится к двум, т. е. МВР полимера становится экспоненциальным при глубине превращения, равной 0,8.

Скорость установления экспоненциального МВР зависит от интенсивности протекания как реакций передачи цепи и деструктивных реакций, так и от начальных условий. Решение системы (2) при различных начальных условиях и значениях параметров  $\varepsilon$  и  $\eta$  показывает, что при  $\varepsilon \geq 1$ ,  $\eta \geq 1$  и  $[XY]_0 \gg c_0$  в полимеризационной системе экспоненциальное распределение может устанавливаться на разных глубинах превращения. Для иллюстрации на рис. 4 приведены функции распределения для макромолекул всех типов при различных глубинах полимеризации. Как видно из рис. 4 и 5, распределение макромолекул по длинам при  $\varepsilon = 5$ ,

$\eta = 1$ ,  $M_0 = 10$  моль/л,  $c_0 = 0,1$  моль/л и  $[XY]_0 = 1$  моль/л, становится экспоненциальным уже при 20% превращения.

Результаты анализа системы (2), при разных соотношениях констант скоростей  $\varepsilon$  и  $\eta$  и начальных условиях представлены в таблице.

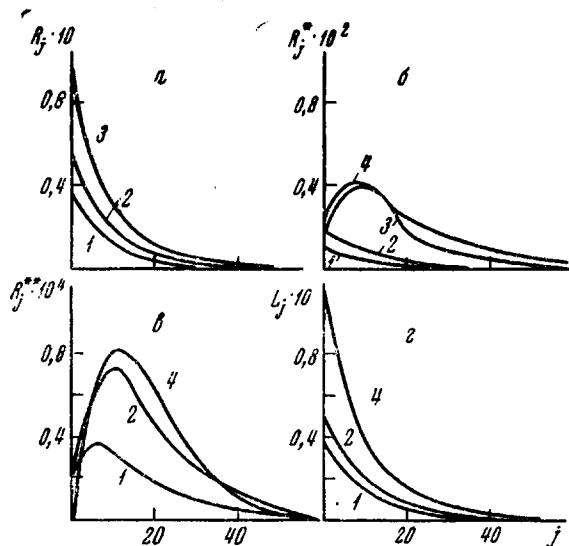


Рис. 4

Рис. 4. Изменение МВР для макромолекул  $R_j$  (а),  $R_j^*$  (б),  $R_j^{**}$  (в) и  $L_j$  (г) с глубиной полимеризации

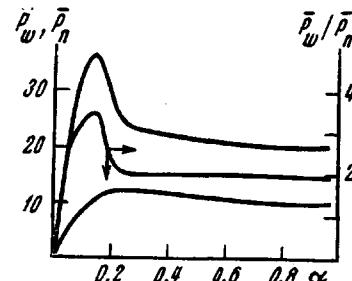


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика изменения молекулярных весов и отношения  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  в ходе полимеризации

Таким образом, на основании проделанного анализа видно, что при протекании реакции передачи цепи и деструктивных реакций, при определенных соотношениях исходных реагентов и отношении констант скоростей этих реакций к константе скорости роста цепи в полимеризационной системе может устанавливаться как пуссоновское распределение в довольно широком интервале глубины превращения, так и удовлетворяться стационарные условия задачи Куна. В последнем случае в реакционной системе может устанавливаться наиболее вероятное МВР при ранних глубинах полимеризации. Тогда закон изменения весового молекулярного веса будет следовать закону изменения числового молекулярного веса и записываться выражением (6), что значительно облегчает нахождение закона изменения весового молекулярного веса в процессе полимеризации. Подобное приближение было названо принципом наиболее вероятного распределения [3].

**Влияние соотношения относительных констант  $\varepsilon$  и  $\eta$  и начальных условий на характер МВР по ходу и в конце процесса полимеризации**

Характер МВР при полимеризации	$\varepsilon \ll 1$ $\eta$ — любое $c_0 \simeq [XY]_0$	$\varepsilon \gg 1$ $\eta \simeq 1$ $c_0 \simeq [XY]_0$	$\varepsilon \ll 1$ $\eta \simeq 1$ $[XY]_0 \gg c_0$	$\varepsilon \simeq 1$ $\eta \simeq 1$ $c_0 \ll [XY]_0$
	По ходу процесса	$\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n \geq 1$	$1 < \bar{P}_w/\bar{P}_n < 2$
В конце процесса	$1 < \bar{P}_n/\bar{P}_w \leq 2$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1$	$1 < \bar{P}_w/\bar{P}_n < 2$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$
			$\bar{F}W/\bar{P}_n = 2$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$

Приближение наиболее вероятного распределения было использовано при экспериментальном исследовании процессов полимеризации кислородсодержащих циклов [5] и при исследовании вопросов, связанных с распределением неоднородных последовательностей [6—9] в полимерных цепях.

Как уже отмечалось, в общем случае молекулярно-весовое распределение может быть любым. Действительно, решение системы (2) при значениях констант  $\varepsilon = 1$ ,  $\eta = 5$  и начальных условиях  $M_0 = 10$ ,  $[XY]_0 = c_0 = 0,1$  моль/л показывает (рис. 6, 7), что распределение шире пуассоновского, но уже экспоненциального. При других значе-

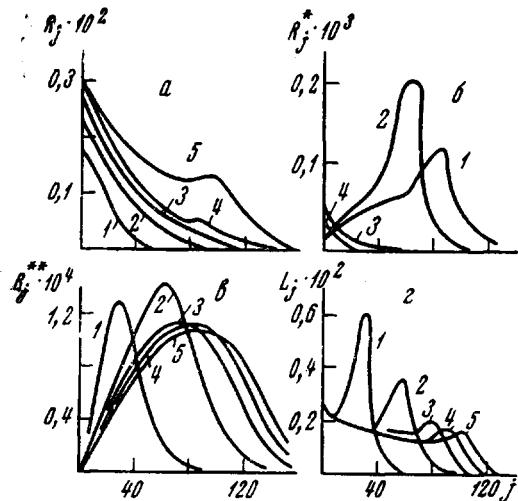


Рис. 6. Изменение МВР для макромолекул  $R_j$  (a),  $R_j^*$  (б),  $R_j^{**}$  (в) и  $L_j$  с глубиной полимеризации;  $\alpha = 0,29$  (1); 0,63 (2); 0,95 (3) и 0,993 (4)

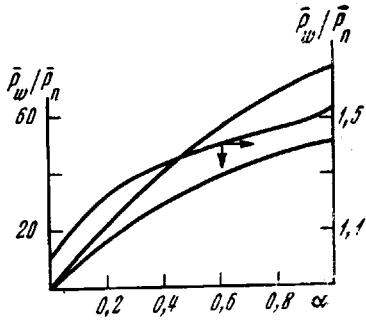


Рис. 7. Кинетические кривые изменения молекулярных весов и отношения  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  с глубиной полимеризации

ниях констант и начальных условий может реализоваться случай, когда отношение  $\bar{P}_w/\bar{P}_n > 2$ . В таких ситуациях трудно предсказать характер МВР, и для нахождения законов изменения молекулярных весов в каждом случае требуется конкретный подход.

### Выводы

1. Теоретически рассмотрено изменение молекулярно-весовых распределений и молекулярных весов с глубиной полимеризации при протекании реакции передачи цепи и деструктивных реакций.

2. Показано, что при  $\varepsilon \ll 1$ ,  $[XY]_0 \simeq c_0$  и при любом  $\eta$   $\varepsilon \gg 1$ ,  $\eta \simeq 1$ ,  $[XY]_0 \simeq c_0$  молекулярно-весовое распределение образовавшегося полимера приближенно можно считать пуассоновским.

3. При  $\varepsilon \geq 1$ ,  $\eta \geq 1$ ,  $[XY]_0 \gg c_0$  устанавливается наиболее вероятное молекулярно-весовое распределение уже при малых глубинах полимеризации.

Институт  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 II 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Тоноян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **193**, 862, 1970.
2. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **161**, 155, 1965.
3. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **185**, 862, 1969.
4. W. Kuhn, Berichte, **63**, 1503, 1930.
5. Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A9**, 2578, 1967.
6. В. И. Иржак, Г. И. Воронина, В. Н. Распопова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **B9**, 221, 1967.
7. С. П. Давтян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., **C22**, 3277, 1968.
8. С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед. **A11**, 2042, 1969.
9. С. П. Давтян, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед. **A12**, 1687, 1970.

---

## THE KINETICS OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION CHANGES DURING HETEROCYCLE POLYMERIZATION

*S. P. Davtyan, B. A. Rozenberg, V. I. Irzhak,  
A. I. Prikhodchenko, N. S. Enikolopyan*

### Summary

Changes in the molecular weight distribution were investigated theoretically using a scheme which takes into account chain transfer and chain degradation. It was shown that certain relations between the rate constants of these reactions and initial conditions in the polymer system that either a Poisson or exponential molecular weight distribution will settle. In the general case the distribution can be any kind.

---