

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 11

УДК 541.64:543.953

К ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОЙ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

И. К. Некрасов, С. Я. Френкель

Кинетический подход применен к анализу проблем ММР в процессах необратимой поликонденсации соединений типа АА и ВВ (А и В – функциональные группы) при произвольном стехиометрическом соотношении мономеров типа АВ с побочными реакциями обрыва. В последнем случае рассчитанное ММР заметно уже распределения Флори.

За последние годы большое распространение получил метод необратимой поликонденсации [1, 2], которая характеризуется отсутствием деструктивных (обратных) и обменных реакций, присущих равновесной поликонденсации, протекающей при повышенной температуре. Применение двух соединений (мономеров), имеющих различные функциональные группы, позволяет в широких пределах варьировать свойства конечного продукта.

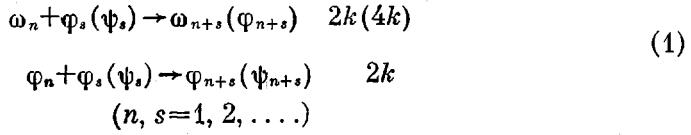
Расчет ММР в процессах поликонденсации можно выполнить двумя способами. При статистическом (вероятностном, комбинаторальном) подходе [3] допускается, что ММР является функцией состояния, зависящей от нескольких простых переменных, таких как конверсия, степень завершенности реакции, стехиометрия, отношение констант скоростей роста и обрыва и т. д., и вычисляется вероятность образования цепочек, состоящих из n мономерных единиц. Однако основания статистического метода не вполне выяснены; по мнению ряда авторов [4–8], применение этого способа для решения сложных проблем может привести к логическим ошибкам.

Более строгим и надежным является метод определения ММР по кинетическим уравнениям. При этом делают допущение о гомогенности системы (идеальное перемешивание), пренебрегают плотностью полимерных клубков и считают справедливым принцип одинаковой реакционной способности концевых групп независимо от длины цепей. Применительно к поликонденсационным процессам последнее утверждение не кажется заранее очевидным [9], однако вне рамок этого упрощения проблема ММР практически не разрешима строгими теоретическими методами.

В данной работе кинетический подход применили к расчету ММР в процессах необратимой поликонденсации соединений типа АА и ВВ (А и В – различные функциональные группы) и соединений типа АВ с побочными реакциями обрыва; в обоих случаях не учитывали возможность образования кольцевых (циклических) и разветвленных молекул.

Поликонденсация соединений типа АА и ВВ. Случай поликонденсации соединений, имеющих по две одинаковые функциональные группы (гетерополиконденсация) является наиболее распространенным. Константа скорости реакции групп А и В – k ; другим важным параметром является стехиометрическое соотношение $K^2 = R_0/Q_0$ (R_0 и Q_0 – начальные концентрации мономеров АА и ВВ). В процессе участвуют три сорта молекул: макромолекулы типа А – ... – А, содержащие n звеньев А и $(n-1)$ звеньев В, ω_n – число этих молекул; макромолекулы типа А – ... – В, содержащие n звеньев А и n звеньев В, ϕ_n – число этих молекул; макромолекулы типа

В—...—В, состоящие из n звеньев А и $(n+1)$ звеньев В, ψ_n — число этих молекул. Реакции роста в системе характеризуются следующими константами скоростей (справедливы допущения о гомогенности системы и независимости k от длины цепей)



Уравнения кинетики таковы [10]:

$$\frac{d\omega_n}{dt} = 2 \sum_{j=1}^{n-1} \omega_{n-j}\varphi_j - 2\omega_n S - 4\omega_n Q \quad n=1, 2, \dots \quad (2)$$

$$\frac{d\psi_n}{dt} = 2 \sum_{j=1}^{n-1} \varphi_j \psi_{n-j} - 2\psi_n S - 4\psi_n R \quad (3)$$

$$\frac{d\varphi_n}{dt} = \sum_{j=1}^{n-1} \varphi_j \varphi_{n-j} + 4 \sum_{j=1}^{n-1} \omega_n \psi_{n-j} - 2\varphi_n (R+S+Q) \quad (4)$$

$$R = \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n, \quad S = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n, \quad Q = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n \quad (5)$$

В уравнениях (2)–(4) время τ заменено на переменную $t = \int_0^\tau k d\tau$.

Начальные условия:

$$t=0, R=R_0, S=0, Q=Q_0, Q_0-R_0=\gamma=\text{const} \quad (6)$$

Учитывая закон сохранения массы, из уравнений (5) и (6) получим

$$Q-R=Q_0-R_0=\gamma \quad (7)$$

Если каждое из уравнений (2)–(4) просуммировать по n от 1 до ∞ и полученные уравнения для R , S и Q проинтегрировать, получаем

$$R=\gamma r^2/(1-r^2); \quad Q=\gamma/(1-r^2); \quad S=2\gamma/[(1-Kr)-(1-u^2)], \quad (8)$$

где $r=K e^{-2\gamma t}$. (9)

Полагаем для определенности $\gamma>0$. Это означает, что число молекул, имеющих звенья В на концах, больше числа молекул, имеющих звенья А на обоих концах. Если реакция закончена ($t\rightarrow\infty, r\rightarrow 0$), то конечный продукт содержит γ молекул, каждая из которых имеет на концах звенья В.

Для определения ММР или параметров распределения по уравнениям (2)–(5) воспользуемся z -преобразованием, эквивалентным методу производящих функций [11]. Вводим z -трансформанты

$$\Omega = \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n z^{-n}; \quad \Phi = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n z^{-n}; \quad \Psi = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n z^{-n} \quad (10)$$

Тогда система уравнений (2)–(4) преобразуется, и после интегрирования получаем

$$\Omega = \frac{Q_0(1-K^2)^2(K^2-\lambda)r^2}{zD} \quad (11)$$

$$\Psi = \frac{Q_0(1-K^2)^2(K^2-\lambda)}{zD} \quad (12)$$

$$\Phi = -\frac{2Q_0}{D}(1-K^2)(K^2-\lambda)r[K(1-\lambda)-(K^2-\lambda)r]+\frac{2\gamma Kr}{(1-Kr)} \quad (13)$$

$$D = [K(1-\lambda)-(K^2-\lambda)r]^2-(1-K^2)^2\lambda; \quad \lambda = \frac{\Omega_0\Psi_0}{Q_0R_0} = \frac{1}{z^2} \quad (14)$$

Общая трансформанта решения $W=\Omega+\Phi+\Psi$ имеет довольно громоздкий вид и дальнейшие операции с нею затруднительны. Поэтому рассмотрим частное решение.

В конце реакции ($\tau \rightarrow \infty, r \rightarrow 0$) полимер состоит из молекул одного сорта, содержащих на концах группы В ($\gamma > 0$). Следовательно, распределение ψ_n будет давать общее ММР. Воспользуемся следующим свойством z -трансформанты [4]:

$$\frac{\partial^k \Omega(z, \tau)}{\partial (\ln z^{-1})^k} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \omega_n z^{-n} = m_z^{(k)} \quad (15)$$

$$m^{(k)} = \lim m_z^{(k)} \quad (15a)$$

Если имеется аналитическое выражение для трансформанты, то для нахождения моментов $m^{(k)}$ функции распределения достаточно провести дифференцирование в соответствии с формулой (15); переход $z \rightarrow 1$ дает искомую величину. Проводя эти операции с трансформантой Ψ , определяемой уравнением (12), получаем выражения для моментов; из отношения моментов находим среднечисленную \bar{P}_n и средневесовую \bar{P}_w степени полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{(1-Kr)^2 + (K-r)^2}{(1-r^2)(1-K^2)}; \quad \bar{P}_w = \frac{2(1-Kr)^2[(1-Kr)^2 + 3(K-r)^2]}{(1-K^2)(1-r^2)[(1-Kr)^2 + (K-r)^2]} \quad (16)$$

В пределе $\tau \rightarrow \infty, u \rightarrow 0$ получим

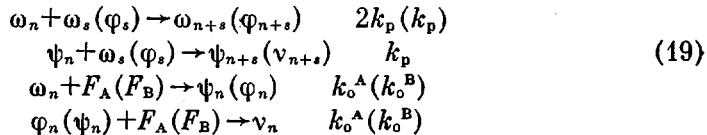
$$\bar{P}_n = \frac{1+K^2}{1-K^2}; \quad \bar{P}_w = \frac{2(3K^2+1)}{(1-K^2)(1+K^2)} \quad (17)$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{2(3K^2+1)}{(1+K^2)^2} \xrightarrow{K^2 \rightarrow 1} 2 \quad (18)$$

В соответствии с уравнением (18) при эквимольном соотношении мономеров и проведении процесса на большую глубину получается наиболее вероятное распределение. Зависимость средневесовой степени полимеризации \bar{P}_w (аналогично и для \bar{P}_n) от стехиометрического соотношения K^2 характеризуется максимумом при $K^2=1$, что вполне аналогично зависимостям, найденным экспериментально [1, 2].

Поликонденсация мономеров АВ с побочными реакциями обрыва. Реальные поликонденсационные процессы в большинстве случаев сопровождаются реакциями обрыва цепи. Применение в низкотемпературной поликонденсации мономеров, отличающихся повышенной реакционной способностью, например хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов, приводит к заметной зависимости процесса от чистоты используемых реагентов [12, 13]. Для упомянутых мономеров наиболее распространеными видами реакций обрыва являются гидролиз хлорангидридных групп и протонирование аминогрупп. Получающиеся в результате карбоксильные группы и заблокированные аминогруппы не способны к дальнейшим реакциям конденсации.

Рассмотрим необратимую поликонденсацию мономеров типа АВ; пусть основная реакция роста характеризуется константой k_p , побочные реакции обрыва с группами А и В характеризуются соответственно константами обрыва k_o^A и k_o^B . В системе имеется четыре сорта молекул степени полимеризации n : макромолекулы А—...—В содержат на концах группы А и В, ω_n — число этих молекул; макромолекулы типа А—...—О (О — группа, не способная к реакциям) содержат на концах группы А и О, φ_n — число этих молекул; макромолекулы типа В—...—О, их число — ψ_n ; макромолекулы с нереакционноспособными группами на концах О—...—О, их число — v_n . Концентрации примесей («обрывателей») обозначим F_A и F_B . В реакционной смеси происходят следующие реакции (указана соответствующие константы)



Без ущерба для общности рассмотрения можем допустить $k_o^A = k_o^B = k_o$ и $(F_A)_0 = (F_B)_0 = F_0$, что позволит несколько упростить решение. В этом случае $\varphi_n = \psi_n$ и система уравнений такова:

$$\frac{d\omega_n}{d\tau} = k_p \sum_{j=1}^{n-1} \omega_j \omega_{n-j} - 2k_p \omega_n (A+B) - 2\omega_n k_o F \quad (20)$$

$$\frac{d\varphi_n}{d\tau} = k_p \sum_{j=1}^{n-1} \varphi_j \varphi_{n-j} - k_p \varphi_n (A+B) + (\omega_n - \varphi_n) k_o F \quad (21)$$

$$\frac{dv_n}{d\tau} = k_p \sum_{j=1}^{n-1} \varphi_j \varphi_{n-j} + 2\varphi_n k_o F \quad (22)$$

$$dF/d\tau = -k_o F (A+B) \quad (23)$$

$$A = \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n, \quad B = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n, \quad D = \sum_{n=1}^{\infty} v_n \quad (24)$$

Начальные условия:

$$\tau=0 \quad \omega_1 = (\omega_1)_0, \quad \omega_2 = \omega_3 = \dots = 0, \quad \varphi_n = v_n = 0, \quad (F_A)_0 = (F_B)_0 = F_0 \quad (25)$$

Общая концентрация V_n цепей степени полимеризации n равна $V_n = \omega_n + 2\varphi_n + v_n$. Суммируя уравнения (20) — (22) по n от 1 до ∞ , получим следующие соотношения:

$$dA/d\tau = -k_p A^2 - 2k_p AB - 2Ak_o F \quad (20a)$$

$$dB/d\tau = -k_p B^2 + k_o F (A-B) \quad (21a)$$

$$dD/d\tau = k_p B^2 + 2Bk_o F \quad (22a)$$

Суммируем уравнения (20a) и (21a), уравнение (23) дифференцируем по τ , комбинируя эти новые уравнения с соотношением (23), получаем

$$\frac{d^2F}{d\tau^2} - \frac{\alpha+1}{F} \left(\frac{dF}{d\tau} \right)^2 + k_o F \frac{dF}{d\tau} = 0; \quad \alpha = \frac{k_p}{k_o} \quad (26)$$

Заменой $(dF/d\tau) = y$ понижаем порядок уравнения (26) и интегрированием полученного уравнения приходим к следующему выражению:

$$\int \frac{dF}{F^2 \left(\frac{k_0}{a-1} + C_1 F^{a-1} \right)} = \tau + C_2, \quad (27)$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования. В соответствии с теоремой Чебышева этот интеграл в общем случае не может быть выражен в элементарных функциях. Возникшие математические трудности можно преодолеть дальнейшей конкретизацией задачи.

При общей формулировке проблемы не делалось никаких допущений о природе и концентрации примесей F («обрывателей»). Скорее всего, возможны два принципиально разных случая: 1) концентрация «обрывателей» мала, но по своей реакционной способности они не отличаются от мономеров (а могут в принципе и значительно превосходить) и образование высокомолекулярного продукта обусловлено именно малостью концентрации примесей; 2) появление неактивных концов происходит за счет побочных реакций со средой, например, путем инактивирования концевых функциональных групп молекул растворителем. Условием образования высокомолекулярного продукта в этом случае является $k_0 \ll k_p$, поскольку концентрация F («обрывателя») очень велика.

Применимельно к задаче необратимой поликонденсации мономеров АВ с побочными реакциями обрыва (случай 2) последнее утверждение математически можно записать в следующем виде:

$$dF/d\tau \approx 0; \quad F = \text{const} = F_0 \quad (28)$$

При этом уравнения (20а) — (22а) интегрируются

$$A = \beta K^2 r^2 / (1 - Kr) G \quad (29)$$

$$B = \frac{1}{G} \beta Kr [\ln(1 - Kr) + C \beta K^2] \quad (30)$$

$$D = \beta \ln \frac{1 - Kr}{1 - K} - \frac{\beta Kr}{1 - Kr} \left(1 - \frac{Kr}{G} \right) \quad (31)$$

$$G = Kr + (1 - Kr) \ln(1 - Kr) + C \beta K^2 (1 - Kr) \quad (32)$$

$$r = e^{-k_0 F_0 \tau}; \quad K = (\omega_1)_0 / [(\omega_1)_0 + \beta], \quad \beta = k_0 F_0 / k_p \quad (33)$$

$$C = \frac{1}{(1 - K)^2 (\omega_1)_0} - \frac{K + (1 - K) \ln(1 - K)}{\beta K^2 (1 - K)} \quad (34)$$

Вновь воспользуемся методом z -преобразования, введя вместо функций ω_n , φ_n , v_n трансформанты Ω , Φ , N , определяемые аналогично формулам (10).

Вместо уравнений (20) — (22) получим следующие соотношения:

$$-\beta r \frac{d\Omega}{dr} = \Omega^2 - 2\Omega(A+B) - 2\beta\Omega \quad (35)$$

$$-\beta r \frac{d\Phi}{dr} = \Omega\Phi - \Phi(A+B) + \beta(\Omega - \Phi) \quad (36)$$

$$-\beta r \frac{dN}{dr} = \Phi^2 + 2\beta\Phi \quad (37)$$

Уравнение (35) интегрируется

$$\Omega = \beta K^2 r^2 / (1 - Kr) G_t \quad (38)$$

G_1 идентично G по формуле (32), однако постоянная C несколько отлична

$$C = \frac{z}{(1-K)^2(\omega_1)_0} - \frac{K + (1-K)\ln(1-K)}{\beta K^2(1-K)} \quad (38a)$$

Распределение ω_n получаем разложением в ряд по $1/z$ трансформанты Ω , определяемой уравнениями (38), (32) и (38a),

$$\begin{aligned} \omega_n &= (1-\mu) \mu^{n-1} \\ \mu &= \frac{(\omega_1) \cdot (1+K) [K(1-r) + (1-K)(1-Kr) \ln\{(1-K)/(1-Kr)\}]}{\beta K^2(1-Kr)} \end{aligned} \quad (39)$$

Это не что иное как распределение Флори.

Подстановка решения для Φ в уравнение (36) приводит к интегралам, которые не берутся. Для обоснования дальнейшей аппроксимации попытаемся уяснить характер протекающего процесса. В начальной стадии происходит быстрое образование макромолекул с обоими активными концами (первый сорт), концентрация молекул с одним активным концом (второй сорт) сравнительно невелика, а концентрацией полностью неактивных макромолекул (третий сорт) можно пренебречь. На втором этапе превалируют молекулы второго сорта и становится заметным количество «мертвых» цепей. Третья завершающая стадия характеризуется наличием только неактивных макромолекул.

Поскольку наиболее интересен случай проведения реакций на большую глубину, то можно упростить решение, отказавшись от попыток детального описания процесса с начального момента. Постараемся найти по возможности точное решение для заключительной стадии процесса, т. е. используем асимптотическое представление трансформант Ω, Φ, N . При $r \rightarrow \infty, r \rightarrow 0$ точное решение для Ω (38) разлагаем в ряд по r , ограничившись членами нулевого, первого и второго порядков, таким образом

$$\Omega = r^2/C(1-Kr)^2 \quad (40)$$

Подставляя уравнение (40) в (36), интегрируя, разлагая в ряд по r полученное сложное выражение и отбрасывая члены высших порядков, получим

$$\Phi \cong \frac{r}{1-Kr} \left[\frac{1}{C} \left(1 + \frac{K}{2} - r \right) + \frac{1 + \frac{K}{2}}{6C^2\beta(1-K)} \right] \quad (41)$$

Подстановкой выражения (41) в (37) решаем уравнение (37)

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{C} \left[2 \left(1 + \frac{K}{2} \right) (1-r) - \left(1 - K - \frac{K^2}{2} \right) \right] + \\ &+ \frac{\left(1 + \frac{K}{2} \right)}{6C^2\beta(1-K)} \left[2(1-r) + \left(3 - \frac{K}{2} - \frac{3K^2}{2} \right) (1-r^2) \right] + \\ &+ \frac{\left(1 + \frac{K}{2} \right) (1-r^2)}{6C^2\beta^2(1-K)} + \frac{\left(1 + \frac{K}{2} \right)^2 (1-r^2)}{72C^4\beta^3(1-K^2)^2} \end{aligned} \quad (42)$$

Общая трансформанта $Y = \Omega + 2\Phi + N$ зависит от параметра преобразования z через постоянную C (уравнение (38a)). Разлагаем Y в ряд по $(1/z)$; в соответствии с определением (10) коэффициент при z^{-n} дает чис-

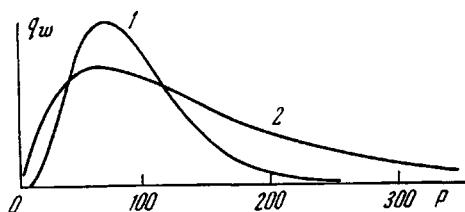
ленную функцию ММР; окончательно для весовой функции q_w получаем

$$q_w = n \left(\frac{b}{a} \right)^n \left\{ N_1 + N_2(n-1) + N_3(n-1)(n-2) + \right. \\ \left. + N_4 \left[(n-1)(n-2) \left(\frac{n}{6} - 1 \right) + \frac{n(n-3)}{2} + 1 \right] \right\} \quad (43)$$

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{1}{b} \left[\frac{r^2}{(1-Kr)^2} + \frac{2r}{1-Kr} \left(1 + \frac{K}{2} - r \right) + \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(1 + \frac{K}{2} \right) (1-r) - \left(1 - K - \frac{K^2}{2} \right) (1-r^2) \right] \\ N_2 &= \frac{\left(1 + \frac{K}{2} \right)}{6b^3\beta^2(1-K)} \left[\frac{2r}{1-Kr} + 2(1-r) + \left(3 - \frac{K}{2} - \frac{3K^2}{2} \right) (1-r^2) \right] \\ N_3 &= \frac{\left(1 + \frac{K}{2} \right)^2 (1-r^2)}{6b^3\beta^2(1-K)} \quad N_4 = \frac{\left(1 + \frac{K}{2} \right)^2 (1-r^2)}{72b^4\beta^3(1-K)^2} \end{aligned} \right\} \quad (43a)$$

$$a = \frac{1}{(1-K)^2(\omega_1)_0} \quad b = \frac{K + (1-K)\ln(1-K)}{\beta K^2(1-K)} \approx \frac{1 + \frac{K}{3}}{2\beta(1-K)} \quad (43b)$$

Типичная кривая ММР по формулам (43) приведена на рисунке (кривая 1), для нее $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1,3$. Для сравнения на этом рисунке изображено распределение Флори (кривая 2), соответствующее той же степени завершенности реакции, для него $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1,985$. Таким образом, побочные реакции обрыва уменьшают средневесовую степень полимеризации и существенно сужают ММР в процессах необратимой поликонденсации мономеров типа АВ. Роль активных примесей («обрывателей»), содержащихся в реакционной системе в малом количестве (случай 1), можно оценить на основании расчетов Килксона [4], определившего ММР процесса необратимой поликонденсации, когда начальное распределение содержало молекулы с неактивными концами. При этом получается ММР



ММР в процессах необратимой поликонденсации:

1 — вычислено по формуле (43), $\beta = 0,1$, $(b/a) = 0,95$, $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1,3$; 2 — распределение Флори при той же степени завершенности реакции, $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1,985$

вида формулы (39), однако полное завершение реакции не дает предельного значения для отношения $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$, которое оказывается в данном случае недостижимым.

Следовательно, можно сделать общий вывод о том, что необратимая поликонденсация, сопровождающаяся побочными реакциями и реакциями обрыва на примесях, приводит к более узким ММР по сравнению с распределениями в процессах без обрывов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. У. Морган*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
 2. *В. Коршак, С. В. Виноградова*, Высокомолек. соед., *A13*, 367, 1971.
 3. *С. Я. Френкель*, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
 4. *H. Kilkson*, Industr. and Engng Chem. Fund., *3*, 281, 1964; *7*, 354, 1968.
 5. *H. Kilkson*, Polymer Preprints, *11*, 379, 1970.
 6. *N. R. Amundson, D. Luss*, J. Macromolec. Sci., *C2*, 145, 1968.
 7. *С. И. Кучанов, Л. М. Письмен*, Высокомолек. соед., *A13*, 689, 1971.
 8. *Л. М. Письмен, С. И. Кучанов*, Высокомолек. соед., *A13*, 791, 1971.
 9. *С. А. Павлова*, Диссертация, 1970.
 10. *J. J. Hermans*, Makromolek. Chem., *87*, 21, 1965.
 11. *J. J. Hermans*, J. Polymer Sci., *C12*, 345, 1966.
 12. *J. H. Bradbury, P. J. Crawford*, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., *36*, 77, 1969.
 13. *И. К. Некрасов, Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов*, Высокомолек. соед., *A14*, 789, 1972.
-