

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1978

УДК 541(24+64):542.952:547.422

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СЛОЖНЫХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ. КАТИОННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ**

Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

Изучено влияние реакций, протекающих при катионной полимеризации простых циклических эфиров, на изменение молекулярно-массового распределения полимеров в ходе полимеризационного процесса. Показано, что это изменение может служить аппаратом для установления факта протекания той или иной реакции. Получены соотношения, позволяющие определить константы скорости рассмотренных реакций исходя из экспериментальных данных.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров, образующихся в ходе сложных полимеризационных процессов, в значительной степени определяется соотношением скоростей различных реакций, протекающих в системе, причем каждая из этих реакций оказывает свое, своеобразное ей одной, влияние на изменение ММР продуктов. Следовательно, по изменению ММР в ходе полимеризации можно судить как о самом факте протекания той или иной реакции в системе, так и о константах скорости этих реакций.

В настоящей работе проведено исследование влияния различных реакций, протекающих при катионной полимеризации простых циклических эфиров, на изменение ММР продуктов в ходе полимеризационного процесса. Целью исследования являлось, во-первых, выявление характерных для рассматриваемых реакций особенностей этого влияния для диагностики изучаемой системы на протекание той или иной реакции; во-вторых, получение выражений, позволяющих определить константы скорости этих реакций, исходя из экспериментальных данных.

Рассматривается следующий круг реакций, характерных для полимеризации простых циклических эфиров [1—8]: реакция роста цепи (I), деполимеризация (II), мономолекулярная гибель активных центров (III), бимолекулярная гибель активных центров «слипанием» (рекомбинация) (IV), обрыв цепи гидроксилсодержащим соединением (V) и диолом, образующимся в результате этой реакции, с образованием диола с большей длиной цепи (VI), передача цепи на мономер (VII), на макромолекулу с разрывом (VIII), на нерастущую макромолекулу (IX). Реакции, приводящие к образованию циклических макромолекул, в настоящей работе не рассматривались, и инициирование предполагалось мгновенным.





где P_i — растущая макромолекула со степенью полимеризации i ; R_i — нерастущая макромолекула со степенью полимеризации i ; D_i — макродиол со степенью полимеризации i ; M — мономер; H — низкомолекулярное гидроксилсодержащее соединение.

ММР полимеров, образующихся при протекании в системе реакций (I), (III), (V) и (VII), в настоящее время достаточно хорошо изучены [9—13], и эти реакции рассматриваются только в сочетании с другими.

Реакция деполимеризации. Реакция (II) в общем случае приводит к распределению растущих макромолекул, описываемому сверткой распределения Пуассона (результат реакции (I)) с Гауссовой функцией

$$P(x) = \int_0^x \frac{a^y(t)}{\Gamma(y+1)} \frac{e^{-a(t)}}{\sqrt{4\pi k_2 t}} \exp \left\{ -\frac{[x-y-a(t)]^2}{4k_2 t} \right\} dy, \quad (1)$$

где x — степень полимеризации; $P(x)$ — численная функция распределения макромолекул; $\Gamma(y+1)$ — гамма-функция; $a(t) = k_1 \int_0^t ([M] - [M]_p) dt -$ среднечисленная степень полимеризации макромолекул; $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера.

При временах реакции, меньших $t_1 = ([M]_0 - [M]) / 20k_2 c_0$, вклад гауссова компонента в ширину функции распределения $Z = P_n (P_w - P_n)$ меньше 10% вклада пуассонова компонента, и ММР может с достаточной степенью точности описываться распределением Пуассона, как это постулируется в работах [14, 15]. Однако это время может быть значительно меньше времени установления равновесной концентрации мономера t_m

$$t_m = \frac{2,3}{k_1 c_0} \left(3 - \lg \frac{[M]_0}{[M]_0 - [M]_p} \right)$$

При $t > t_2 = 5 \frac{[M]_0 - [M]}{k_2 c_0}$ ММР растущих макромолекул может описываться функцией Гаусса (вклад пуассонова компонента в ширину распределения становится меньше 10%).

При $t > t_3 = ([M]_0 - [M])^2 / 18,4 k_2 c_0^2$ следует учитывать влияние на ММР макромолекул, образующихся из регенерированного инициатора. В системах где $t_3 > t_m$, ММР на этой стадии реакции описывается выражением

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_2 t}} \left[\exp \left\{ -\frac{(x-\bar{a})^2}{4k_2 t} \right\} + \exp \left\{ -\frac{(x+\bar{a})^2}{4k_2 t} \right\} \right], \quad (2)$$

где \bar{a} — равновесная степень полимеризации.

При $t > t_*$, где $t_* = ([M]_0 - [M])^2 / 4k_2 c_0^2$, становится существенной дискретность функции ММР, и выражение (2), полученное в предположении непрерывности функции ММР, недостаточно хорошо описывает распределение. Аналитического выражения для ММР при больших временах реакции в настоящее время не получено, и за дальнейшим изменением ММР в ходе реакции можно следить лишь по изменению средневесовой степени полимеризации [14].

Бимолекулярная гибель активных центров (рекомбинация). Реакция (IV) приводит к образованию в системе растущих макромолекул, значительно отличающихся друг от друга по степеням полимеризации, и за счет этого к уширению их ММР по сравнению с ММР при «живой» полимеризации. Для выявления характерных особенностей влияния этой реакции на ММР растущих макромолекул были получены выражения для скоростей изменения отношений \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w .

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right) = k_4 c \left(2 - \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right) - 2k_4 M m_0 \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \left(\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_w} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right) = 2k_4 c \left(3 - 2 \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right) + k_4 M m_0 \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \left(\frac{3}{\bar{M}_z} + \frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{4}{\bar{M}_w} \right), \quad (4)$$

где \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z — среднечисленная, средневесовая и z — средняя молекулярные массы соответственно; c — текущая концентрация растущих макромолекул; m_0 — молекулярная масса мономерного звена.

Решая эти уравнения с начальными условиями

$$M_{t=0} = M_0 \quad (5)$$

$$c_{t=0} = c_0 \quad (6)$$

и используя очевидное соотношение

$$\bar{M}_n = m_0 \frac{[M]_0 - [M]}{c}, \quad (7)$$

получим

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{2}{(2\alpha - 1)y^2} \left[\frac{\alpha^2(1-\tau)}{\alpha-1} - \frac{\alpha y}{\alpha-1} + (\alpha-1)y^2 \right], \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} = & \frac{3}{y^3} \left(\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w} \right)^2 \left[\frac{2\alpha^3(1-\tau)}{(\alpha-1)(2\alpha-1)(3\alpha-2)} + \frac{\alpha^3(1-\tau)^2}{(\alpha-1)^2(3\alpha-2)} + \right. \\ & + \frac{2\alpha^2(\alpha-2)y(1-\tau)}{(\alpha-1)^2(2\alpha-1)} - \frac{2\alpha^2y}{(\alpha-1)(2\alpha-1)(3\alpha-2)} - \\ & \left. - \frac{\alpha(7\alpha^2-16\alpha+8)y^2}{(\alpha-1)^2(2\alpha-1)(3\alpha-2)} + \frac{2(\alpha-1)(\alpha-2)y^3}{(2\alpha-1)(3\alpha-2)} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где $\tau = c/c_0$, $\alpha = k_4/k_2$, $y = 1 - \tau^\alpha$.

На рисунке представлены кривые изменения \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w от текущего отношения c/c_0 для двух крайних случаев $k_4 \gg k_2$ и $[M] = \text{const}$. Отметим, что соответствующие кривые для промежуточных случаев ($0 < \alpha < \infty$) лежат между кривыми 1 и 2.

Как видно из рисунка, характерной особенностью протекания в системе реакций (IV) являются более высокие значения \bar{M}_z/\bar{M}_w растущих макромолекул по сравнению с \bar{M}_w/\bar{M}_n при $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,4$.

Для определения константы скорости этой реакции можно использовать уравнения (3), (4). Эти уравнения справедливы и тогда, когда в системе протекает реакция (III) параллельно с реакциями (I) и (IV), так как реакция (III) никак не влияет на ММР растущих макромолекул.

Реакция (IV) вызывает также уширение ММР растущих макромолекул в системе, где имеется передача цепи на мономер (реакция (VII)).

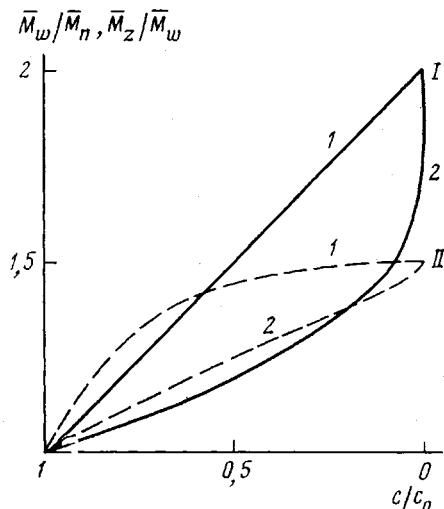
В такой системе при постоянной концентрации мономера устанавливается одинаковое распределение растущих и нерастущих макромолекул с \bar{M}_w/\bar{M}_n , описываемое следующим выражением:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2 \left[\frac{1}{1 + \gamma + \frac{c}{\alpha[M]}} + \frac{c}{\alpha\gamma[M]} \right], \quad (10)$$

где $\gamma = k_1/k_4$.

Так, например, при $[M] = 10$ моль/л, $c = 10^{-2}$ моль/л, $\gamma = 10^{-3}$ и $\alpha = 1$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4$ вместо 2 в отсутствие реакции (IV).

Отметим, что ММР растущих макромолекул более чувствительно к протеканию реакции (IV), чем изменение концентрации активных центров. Так, изменение концентрации активных центров на 10% (величина, которая вряд ли может быть достоверно определена экспериментально) может вызывать изменения в \bar{M}_w/\bar{M}_n от 1 до 1,1, что легко обнаружить экспериментально.



Изменение отношений \bar{M}_w/\bar{M}_n (I) и \bar{M}_z/\bar{M}_w (II) с изменением отношения c/c_0 в системе для двух случаев: $k_1/k_4 \gg \gg 1$ (I) и $[M] = \text{const}$ (2)

Обрыв цепи диолом с увеличением его длины. Участие реакции (VI) в полимеризационном процессе приводит к установлению равновесного распределения Флори для растущих макромолекул (так же как и реакции (V) и (VII)), в то время как характер изменения ММР макродиолов в ходе реакции определяется их исходным распределением и соотношением среднечисленных молекулярных масс растущих макромолекул и диолов

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\bar{M}_w^y}{\bar{M}_n^y} \right) = 2k_6 c \frac{\bar{M}_n^x}{\bar{M}_n^y} \times \left(1 - \frac{\bar{M}_w^y}{\bar{M}_n^y} + \frac{\bar{M}_n^x}{\bar{M}_n^y} \right) \quad (11)$$

(верхние индексы обозначают: y — спецификация диолов, x — спецификация растущих макромолекул).

Поскольку \bar{M}_n диолов растет в ходе реакции (VI), то \bar{M}_n^x/\bar{M}_n^y падает, и ММР диолов сужается (\bar{M}_w^y/\bar{M}_n^y стремится к 1). Константа скорости этой реакции может быть определена с помощью уравнения (11).

Распределение полимеров, образующихся при одновременном протекании реакций (VI) и (V), изучено авторами настоящей статьи ранее [6].

Передача цепи на нерастущую макромолекулу. Особый случай представляет собой влияние реакции (IX) на ММР полимерных продуктов. Так, при постоянных концентрациях активных центров и «неживых» макромолекул* к моменту исчерпания мономера устанавливается одинаковое распределение для «живых» и «неживых» макромолекул. Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n при этом распределении будет

$$\left. \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right|_{[M] \rightarrow 0} = \frac{1 + k_9/k_1}{c'/n + k_9/k_1}, \quad (12)$$

где c' — концентрация активных центров, n — суммарная концентрация макромолекул.

* С математической точки зрения, этот случай эквивалентен рассмотренному в работах [16–18].

При больших значениях отношения k_9/k_1 получается узкое ММР, а при малых значениях ширина распределения в основном зависит от исходного соотношения c'/n . Ниже приведены значения полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n) конечного ММР продуктов реакции для двух значений отношений c'/n в зависимости от значений отношения k_9/k_1 .

k_9/k_1	∞	100	10	1	0,1	0,01	0
$c'/n=0,75$	1,000	1,003	1,023	1,143	1,294	1,329	1,333
$c'/n=0,25$	1,000	1,008	1,073	1,600	3,143	3,885	4,000

Характерной особенностью этого случая является также стремление к 1 отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n при $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow n/c'$.

Если же в системе одновременно протекают реакции (I), (IX) и (III), и в реакции (IX) участвуют макромолекулы, погибшие по реакции III, то ММР как «живых», так и «неживых» макромолекул будет уширяться со временем таким образом, что полидисперсность конечного распределения будет описываться следующим выражением *:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \Big|_{c \rightarrow 0} = 1 + \frac{1}{\frac{k_9 c_0'}{k_3}}, \quad (13)$$

где c_0' — исходная концентрация активных центров. В этом случае отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n не может быть > 2 .

Ниже приведены значения полидисперсности конечного ММР продуктов реакции для различных значений отношения $k_9 c_0' / k_3$.

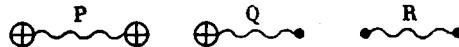
$k_9 c_0' / k_3$	10	5	2	1	0,5	0,2	0,1
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,091	1,167	1,333	1,5	1,667	1,833	1,909

Характерной особенностью протекания реакции (IX) в сочетании с реакцией (III) является сужение ММР с увеличением исходной концентрации активных центров. Константа скорости этой реакции может быть определена по скорости изменения полидисперсности ММР «живых» макромолекул

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\bar{M}_w^x}{\bar{M}_n^x} \right) = \frac{2k_1[M]m_0}{\bar{M}_n^x} \left(1 - \frac{\bar{M}_w^x}{\bar{M}_n^x} \right) + \frac{k_9 c_0}{\bar{M}_n^x} \left(\frac{\bar{M}_w^0 \bar{M}_n^0}{\bar{M}_n^x} + M_w^x - 2M_w^x \frac{\bar{M}_n^0}{\bar{M}_n^x} \right), \quad (14)$$

где верхние индексы обозначают: x — спецификация растущих макромолекул, 0 — спецификация суммарного полимерного продукта.

Передача цепи на макромолекулу с разрывом. При изучении влияния реакции (VIII) на ММР полимерных продуктов учитывалось, что при протекании этой реакции в системе имеется три типа макромолекул



Макромолекулы Р имеют два «живых» конца, Q — один, а R — нерастущие макромолекулы. Распределения всех трех типов макромолекул уширяются в ходе реакции, отличаясь друг от друга; так, молекулы типа Р имеют самое узкое ММР и высокую среднечисленную степень полимеризации, а типа R — самое широкое ММР и низкое \bar{M}_n . При больших значениях k_8 все три распределения совпадают и хорошо описываются равновесным распределением Флори [19].

* Выражение (13) получено в предположении постоянства концентрации мономера.

В общем случае может быть получено выражение, связывающее скорость изменения полидисперсности суммарного полимерного продукта с текущими параметрами реакции

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln \left(\frac{\bar{M}_w^0}{\bar{M}_n^0} \right) = \frac{2k_1[M]m_0}{\bar{M}_n^0} \left(\frac{\bar{M}_n^x}{\bar{M}_w^0} - 1 \right) + \frac{k_s c_0}{m_0} \left(\bar{M}_n^x - \frac{\bar{M}_z^0}{3} \right), \quad (15)$$

где обозначения те же, что и в (14).

Под ММР растущих макромолекул в (15) подразумевается сумма распределения макромолекул типа Q с удвоенным распределением P-макромолекул. Анализируя это уравнение, можно заметить, что второй член «тянет» ММР в сторону равновесного распределения Флори, в то время как первый этому противодействует. При значениях отношения $c_0/[M]_0$, близких к $k_s/4k_1$, ММР продуктов реакции будет уширяться, не достигая равновесного распределения Флори, т. е. в этой области значений $c_0/[M]_0$ увеличение полидисперсности определяется протеканием реакции (VIII), и по этому увеличению может быть оценена константа скорости k_s .

Характерным для этой реакции является также падение скорости роста среднечисленной степени полимеризации растущих макромолекул с увеличением концентрации полимера в реакционной смеси, обусловленное сближением ММР «живых» и «неживых» макромолекул.

Таким образом, реакции, протекающие при катионной полимеризации простых циклических эфиров, оказывают специфическое влияние на ММР продуктов, которое может служить аппаратом для установления факта протекания той или иной реакции в системе.

Отметим, однако, что участие реакций (III), (V) и (VIII) в процессе полимеризации, приводящее к образованию больших количеств «неживого» полимера с широким распределением, может значительно снижать чувствительность ММР суммарного полимерного продукта к протеканию в системе других реакций. ММР растущих макромолекул значительно более чувствительно к участию сопутствующих полимеризаций реакций, чем ММР суммарного полимерного продукта, так как «живые» макромолекулы активно участвуют в этих реакциях и первыми ощущают на себе их действие. Кроме того, ММР живых макромолекул никак не испытывает на себе действия реакции (III), которая в том или ином виде характерна для катионной полимеризации простых циклических эфиров и в значительной степени определяет ММР суммарного полимерного продукта. Поэтому разработка экспериментальных методик определения параметров ММР растущих макромолекул отдельно от суммарного полимерного продукта может дать практически универсальный ключ к пониманию механизма сложных полимеризационных процессов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, Advances Polymer Sci., 4, 528, 1967.
2. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A13, 1654, 1971.
3. Д. Д. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
4. Р. И. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
5. Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 1274, 1974.
6. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., B17, 57, 1975.
7. S. G. Entelis, G. V. Korovina, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
8. N. S. Enikolopyan, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
10. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1561, 1940.
11. M. Szwarc, M. Litt, J. Phys. Chem., 62, 568, 1958.

12. B. D. Coleman, F. Gornick, G. Weiss, J. Chem. Phys., 39, 3233, 1963.
13. M. Litt, M. Szwarc, J. Polymer Sci., 42, 159, 1960.
14. W. B. Brown, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 55, 1644, 1958.
15. A. Miyake, W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 88, 90, 1965.
16. B. D. Coleman, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1241, 1963.
17. R. W. Figini, Makromolek. Chem., 71, 193, 1964.
18. M. Szwarc, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., B2, 815, 1964.
19. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 154, 1965.

MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS AS A METHOD
OF INVESTIGATION OF COMPLEX POLYMERIZATION PROCESSES.
CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS

Taganov N. G., Korovina G. V., Entelis S. G.

S u m m a r y

A study has been made of the influence of the reactions occurring during cationic polymerization of cyclic ethers on the change in the molecular-mass distribution of polymers in the course of the polymerization process. This change can be used for establishing the occurrence of a ceratin reaction. The relations have been obtained by means of which it is possible to determine from the experimental data the rate constants of the reactions studied.