

УДК 541(64+24)

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ,
МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ И РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ
НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ НЕРАВНОВЕСНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ**

Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.

Для случая линейной необратимой поликонденсации при рассмотрении кинетической схемы процесса с учетом ММР исходных реагентов получены соотношения между характеристиками исходных преполимеров (MMP , M_n , M_v) и ММР поликонденсационных полимеров на их основе. Рассмотрено влияние монофункциональных мономерных и полимерных реагентов на функции ММР и средние молекулярные массы конечных продуктов и сделана попытка оценить влияние реакции циклизации на полидисперсность поликонденсационных полимеров.

В связи с тем, что олигомеры, содержащие химически активные группы $\{\text{OH}, \text{NH}_2, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CH}_2$ и т. д. $\}$, находят все более широкое при-

менение в качестве преполимеров для получения различных полимерных материалов, связь ММР преполимера (MMP_0) с ММР конечного продукта, а отсюда и его свойствами, приобретает особую актуальность.

В последнее время наметились два основных метода решения этой задачи: статистический и кинетический.

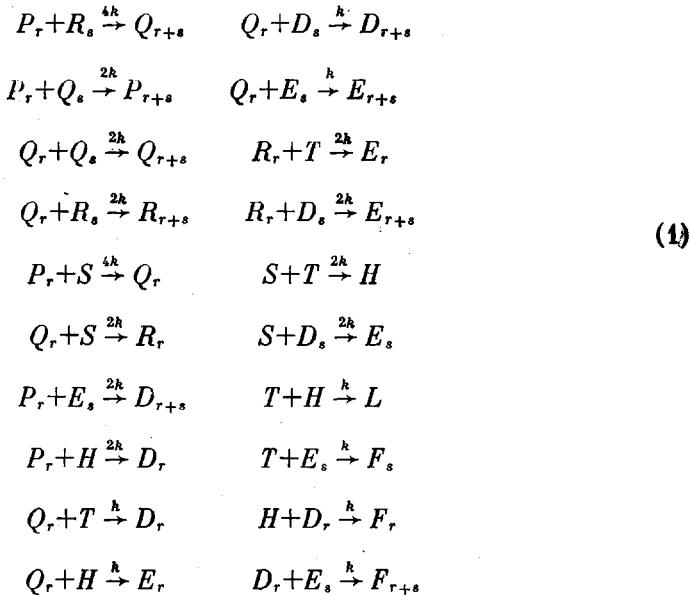
Теория расчета ММР подобных систем в зависимости от MMP_0 и кинетической схемы процесса была предложена Бэмфордом и Дженкинсом [1], которые использовали при решении задачи преобразование Лапласа. В дальнейшем ММР для аналогичных реакционных систем рассматривалось в работах Германса [2], Кейса [3] и Кильсона [4], причем в работах Кейса использовался статистический метод.

Следует отметить, что работы [1–4] носят чисто расчетный характер (в литературе нет количественных экспериментальных данных по этому вопросу). Изменение средних молекулярных масс в ходе процесса и их значения для результирующих полимеров вообще не рассматривалось.

Целью настоящей работы является получение аналитических выражений для связи различного вида функций MMP_0 преполимера с ММР результирующих полимеров, полученных на его основе, а также выражений для связи средних молекулярных масс исходных реагентов и продуктов реакции. В работе рассматривается влияние монофункциональных молекул на ММР и средние молекулярные массы конечных продуктов и сделана попытка оценить влияние реакции циклизации на полидисперсность поликонденсационных полимеров.

Кинетическая схема и интегральные изображения функций ММР продуктов реакций. При взаимодействии бифункционального реагента ВВ с полидисперсным линейным преполимером, содержащим набор полимер-

ных молекул $(A \sim A)_0$, $(A \sim T)_0$, $(T \sim T)_0$ и монофункциональных молекул $(AT)_0$ и $(BT)_0$ в реакции участвуют молекулы следующих типов: $A \sim A(P_r)$, $A \sim B(Q_r)$, $B \sim B(R_r)$, $A \sim T(D_r)$, $B \sim T(E_r)$, $T \sim T(F_r)$, $BB(S)$, $AT(T)$, $BT(H)$, $TT(L)$. Здесь A и B – концевые реакционноспособные функциональные группы, T – нереакционная группа, P_r , Q_r , R_r , D_r , E_r , F_r , S , T , H , L – концентрации компонентов, r – число мономерных единиц в полимерной молекуле. Если допустить, что группы A и B не реагируют сами с собой, а реагируют друг с другом с константой скорости k , не зависящей от длины цепи молекулы, и побочных реакций с участием функциональных групп, в частности циклизации нет, то кинетическую схему реакции можно записать в следующем виде:



Суммарные концентрации соответствующих типов полимерных молекул составляют

$$\begin{aligned}
 P &= \sum_{r=1}^{\infty} P_r, & Q &= \sum_{r=1}^{\infty} Q_r, & R &= \sum_{r=1}^{\infty} R_r, & D &= \sum_{r=1}^{\infty} D_r, \\
 E &= \sum_{r=1}^{\infty} E_r, & F &= \sum_{r=1}^{\infty} F_r
 \end{aligned}$$

В любой момент времени концентрации функциональных групп A и B в реакционной системе равны

$$\begin{aligned}
 A &= 2P + Q + T + D \\
 B &= Q + 2R + 2S + E + H
 \end{aligned} \tag{2}$$

В общем случае, когда $A_0 \neq B_0$, получаем

$$B_0 - A_0 = B - A = A_0 \delta \tag{3}$$

или

$$B = A_0(a + \delta),$$

где $A_0 \delta$ – разность A_0 и B_0 , $a = A/A_0$, A_0 и B_0 – исходные концентрации групп A и B .

Тогда скорость исчезновения А и В, учитывая выражения (2) и (3), соответственно равна

$$\begin{aligned}-\frac{dA}{dt} &= -\frac{dB}{dt} = kA_0(a+\delta)A \\-\frac{da}{dt} &= kA_0a(a+\delta)\end{aligned}\quad (4)$$

Кинетические уравнения для схемы (1), в которых время t заменено на переменную a из уравнения (4), приведены ниже.

$$\begin{aligned}-A_0a(a+\delta)\frac{dP_r}{da} &= -2A_0(a+\delta)P_r + 2\sum_{s=1}^{r-1} P_sQ_{r-s} \\-A_0a(a+\delta)\frac{dQ_r}{da} &= 4\sum_{s=1}^{r-1} P_sR_{r-s} - 2A_0\left(a + \frac{\delta}{2}\right)Q_r + \sum_{s=1}^{r-1} Q_sQ_{r-s} + 4P_rS \\-A_0a(a+\delta)\frac{dR_r}{da} &= -2A_0aR_r + 2\sum_{s=1}^{r-1} R_sQ_{r-s} + 2Q_rS \\-A_0a(a+\delta)\frac{dD_r}{da} &= -A_0(a+\delta)D_r + \sum_{s=1}^{r-1} D_sQ_{r-s} + Q_rT + 2\sum_{s=1}^{r-1} P_sE_{r-s} + 2P_rH \\-A_0a(a+\delta)\frac{dE_r}{da} &= -A_0aE_r + 2\sum_{s=1}^{r-1} R_sD_{r-s} + 2R_rT + \sum_{s=1}^{r-1} Q_sE_{r-s} + Q_rH + 2D_rS \\-A_0a(a+\delta)\frac{dF_r}{da} &= D_rH + \sum_{s=1}^{r-1} D_sE_{r-s} + E_rT \\-A_0a(a+\delta)\frac{dS}{da} &= -2SA_0a \\-A_0a(a+\delta)\frac{dT}{da} &= -TA_0(a+\delta) \\-A_0a(a+\delta)\frac{dH}{da} &= -HA_0a + 2TS \\-A_0a(a+\delta)\frac{dL}{da} &= TH\end{aligned}\quad (5a)$$

Уравнения (5б) могут быть сразу проинтегрированы

$$\begin{aligned}S &= S_0 \left(\frac{a+\delta}{1+\delta} \right)^2 \\T &= T_0a \\H &= \left[H_0 + \frac{2T_0S_0(1-a)}{A_0(1+\delta)} \right] \left(\frac{a+\delta}{1+\delta} \right) \\L &= \left[H_0 + \frac{T_0S_0(1-a)}{A_0(1+\delta)} \right] \frac{(1-a)T_0}{A_0(1+\delta)} + L_0\end{aligned}\quad (6)$$

Здесь S_0 , T_0 , H_0 , L_0 – исходные концентрации молекул типа ВВ, АТ, ВТ и ТТ соответственно.

Система уравнений (5а) может быть решена с использованием преобразования Лапласа по длинам цепей, предложенного Бэмфордом и Дженкинсом [1]. При этом решение системы в интегральных изображениях имеет вид

$$\begin{aligned} X &= A_0^2 X_0 a^2 (1+\delta)^2 / \lambda_2 \\ Y &= A_0^2 a (a+\delta) (1+\delta) \lambda_3 / \lambda_2 \\ Z &= \left(\frac{a+\delta}{1+\delta} \right)^2 \left[\frac{A_0^2 (1+\delta)^2 (S_0 + Z_0)}{\lambda_2} - S_0 \right] \\ U &= \{a(1-a)2X_0[\lambda_4 + A_0(1+\delta)V_0 + 2T_0Z_0(1-a)] + \\ &\quad + a[A_0(1+\delta)U_0 + T_0Y_0(1-a)]\lambda_1\} / \lambda_2 \\ V &= (a+\delta)\{[A_0^2(1+\delta)^2V_0 + (1-a)Y_0\lambda_4]\lambda_1 + \\ &\quad + 2(T_0+Z_0)(1-a)[2X_0(1-a)\lambda_4 + A_0^2(1+\delta)^2U_0] + \\ &\quad + 2T_0A_0(1+\delta)(1-a)[A_0(1+\delta)Z_0 + Y_0S_0(1-a)]\} / \lambda_2 A_0(1+\delta)^2 \\ I &= I_0 + \frac{A_0(1+\delta)(1-a)}{\{4X_0(S_0+Z_0)-Y_0^2\}^2\lambda_2} [\{(S_0+Z_0)(2X_0(V_0+H_0) - \\ &\quad - (U_0+T_0)Y_0)^2 + X_0[(V_0+H_0)Y_0 - 2(S_0+Z_0)(T_0+H_0)]^2\}(\lambda_3+Y_0) + \\ &\quad + \{4(S_0+Z_0)X_0 + \lambda_3 Y_0\}(2X_0(V_0+H_0) - (T_0+U_0)Y_0)[2(T_0+U_0)(S_0+Z_0) - \\ &\quad - Y_0(V_0+H_0)] - \left[H_0 + \frac{T_0S_0(1-a)}{A_0(1+\delta)} \right] \frac{(1-a)T_0}{A_0(1+\delta)}, \\ \lambda_1 &= A_0(1+\delta) - Y_0(1-a); \quad \lambda_2 = \lambda_1^2 - 4X_0(S_0+Z_0)(1-a)^2 \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\lambda_4 = A_0(1+\delta)H_0 + 2T_0S_0(1-a); \quad \lambda_3 = [Y_0\lambda_1 + 4X_0(S_0+Z_0)(1-a)] / A_0(1+\delta)$$

Здесь X , Y , Z , U , V , I – изображения Лапласа для распределений P_r , Q_r , R_r , D_r , E_r , F_r соответственно, а X_0 , Y_0 , Z_0 , U_0 , V_0 , I_0 – изображения Лапласа от функций ММР исходных продуктов.

В системе кинетических уравнений (5) учитывался не только тип молекул по концевым группам, но и длина r полимерных цепей.

Если в такой системе уравнений произвести суммирование по длинам для каждого типа молекул, то получится система уравнений, описывающая изменение концентраций, различных по концевым группам молекул в процессе реакции.

Решение такой системы для случая, когда в начале реакции присутствуют молекулы типа P_0 , D_0 , T_0 , H_0 , F_0 , S_0 дано ниже.

$$\begin{aligned} P &= A_0 a^2 c (1+\delta)^2 / 2q_1 \\ Q &= A_0 a (a+\delta) (1-a) cb / q_1 \\ R &= A_0 (a+\delta)^2 (1-a)^2 cb^2 / 2q_1 (1+\delta)^2 \\ D &= A_0 a [(1-a)cf_1 + (1+\delta)^2 \rho_D] / q_1 \\ E &= (a+\delta)(1-a)bD/a(1+\delta)^2 \\ F &= A_0(1-a)[c(1-a)f_1^2 + 2\rho_D(1+\delta)^2 f_1 + \\ &\quad + (\rho_D)^2(1+\delta)^2 b(1-a)] / 2q_1(1+\delta)^2, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{где } c = (1-\rho_D-\rho_T), \quad b = (1+\delta-\rho_H), \quad q_1 = (1+\delta)^2 - cb(1-a)^2, \\ f_1 = \rho_H(1+\delta) + \rho_T b(1-a).$$

Значения S , T , H , L даны в уравнениях (6). В выражениях (8) $\rho_D = D_0/A_0$, $\rho_T = T_0/A_0$, $\rho_H = H_0/A_0$ – параметры, характеризующие относительное содержаниеmonoфункциональных молекул различного типа.

Функции для описания ММР исходных реагентов и соответствующие функции ММР продуктов реакции. Выражения (7) являются интегральными изображениями от интересующих нас ММР продуктов реакции.

Для того чтобы получить числовые функции ММР, нужно сделать обращение интегральных изображений (7), где начальными условиями являются интегральные изображения от распределений исходных продуктов.

Рассмотрим случай, когда в начале реакции имеются молекулы следующих типов: $(A \rightsquigarrow A)_0$, $(A \rightsquigarrow T)_0$, $(T \rightsquigarrow T)_0$, $(BB)_0$, $(AT)_0$, $(BT)_0$.

Тогда выражения (7) запишутся в виде

$$\begin{aligned} X &= A_0^2 X_0 a^2 (1+\delta)^2 / \lambda_5 \\ Y &= A_0 a (a+\delta) (1-a) 4 S_0 X_0 / \lambda_5 \\ Z &= (a+\delta)^2 (1-a)^2 4 S_0^2 X_0 / \lambda_5 (1+\delta)^2 \\ U &= a [2 X_0 (1-a) \lambda_4 + A_0^2 (1+\delta)^2 U_0] / \lambda_5 \\ V &= (a+\delta) (1-a) 2 S_0 [2 X_0 (1-a) \lambda_4 + A_0^2 (1+\delta)^2 U_0] / \lambda_5 A_0 (1+\delta)^2 \\ I &= I_0 + (1-a) [X_0 (1-a) \lambda_4^2 + U_0 A_0^2 (1+\delta)^2 \lambda_4 + \\ &\quad + U_0^2 A_0^2 (1+\delta)^2 S_0 (1-a)] / \lambda_5 A_0^2 (1+\delta)^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\lambda_5 = A_0^2 (1+\delta)^2 - 4 X_0 S_0 (1-a)^2$.

Из анализа интегральных изображений (9) видно, что все продукты реакции будут иметь подобные ММР, если в начале реакции присутствуют полимерные молекулы только типа $(A \rightsquigarrow A)_0$.

В качестве функций, описывающих исходные распределения преполимеров, нами были выбраны нормированные функции вида

$$\varphi_1^0(r) = \frac{\gamma (\gamma r)^{\alpha-1} e^{-\gamma r}}{\Gamma(\alpha)} \quad (10)$$

$$\varphi_2^0(r) = \frac{\beta(\eta+\beta)}{\eta} [e^{-\beta r} - e^{-(\eta+\beta)r}], \quad (11)$$

где α , γ , β и η — положительные параметры, а $\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty v^{\alpha-1} e^{-v} dv$ —

гамма-функция. Если α — целое положительное число, то $\Gamma(\alpha) = (\alpha-1)!$. Функции (10) и (11) дополняют друг друга. Функция (10) дает возможность описывать более узкие исходные распределения, функция (11) — более широкие.

Варьирование параметров α , γ и β , η позволяет аппроксимировать исходные, экспериментально полученные распределения различной ширины с различными положениями максимумов.

Интересно отметить, что функция (10) при $\alpha=1$ соответствует ММР поликонденсационных полимеров по Флори, а при $\alpha=2$ ММР, получаемому при полимеризации виниловых мономеров.

Интегральные характеристики \bar{r}_n — среднечисленная, \bar{r}_w — средневесовая степени полимеризации, и изображения Лапласа функций (10) и (11) соответственно равны

$$\begin{aligned} \bar{r}_{n1} &= \frac{\alpha}{\gamma} & \bar{r}_{n2} &= \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta+\eta} \\ \bar{r}_{w1} &= \frac{\alpha+1}{\gamma} & \bar{r}_{w2} &= 2 \left[\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta+\eta} - \frac{1}{\eta+2\beta} \right] \\ \varphi_1^0(p) &= \left(\frac{\gamma}{p+\gamma} \right)^\alpha & \varphi_2^0(p) &= \frac{\beta(\beta+\eta)}{(p+\beta)(p+\beta+\eta)} \end{aligned} \quad (12)$$

Функции (10) и (11) описывают унимодальные распределения с различными интегральными характеристиками \bar{r}_n , \bar{r}_w . Для описания бимодальных и полимодальных исходных распределений можно использовать линейную комбинацию функций (10) с различными значениями \bar{r}_n и коэффициентов полидисперсности.

Например, для аппроксимирования бимодальных распределений

$$\Phi_3^0(r) = [w_1\Phi_1^0(r, \alpha_1, \gamma_1) + w_2\Phi_1^0(r, \alpha_2, \gamma_2)]/(w_1+w_2) \quad (13)$$

интегральные характеристики \bar{r}_n , \bar{r}_w и изображения Лапласа функции (13) соответственно равны

$$\begin{aligned} \bar{r}_{n3} &= \frac{1}{1+\omega} \left[\frac{\alpha_1}{\gamma_1} + \omega \frac{\alpha_2}{\gamma_2} \right] \\ \bar{r}_{w3} &= \frac{1}{1+\omega\Omega} \left[\frac{\alpha_1+1}{\gamma_1} + \omega\Omega \frac{(\alpha_2+1)}{\gamma_2} \right] \\ \overline{\Phi_3^0}(p) &= [\overline{\Phi_1^0}(p, \alpha_1, \gamma_1) + \omega\overline{\Phi_1^0}(p, \alpha_2, \gamma_2)]/(1+\omega), \end{aligned} \quad (14)$$

где $\omega=w_2/w_1$ характеризует относительный вклад нормированных функций $\Phi_1^0(r, \alpha_1, \gamma_1)$ и $\Phi_1^0(r, \alpha_2, \gamma_2)$. $\Omega=\alpha_2\gamma_1/\gamma_2\alpha_1$.

Рассмотрим случай, когда начальные ММР₀ молекул (A \rightsquigarrow A)₀ и (A \rightsquigarrow T)₀ подобны. Из анализа интегральных изображений (9) следует, что в этом случае все продукты реакции, кроме молекул типа T \rightsquigarrow T, будут иметь подобные распределения.

Получение числовых функций ММР сводится к обращению интегрального изображения

$$\frac{A_0^2 X_0}{A_0^2 (1+\delta)^2 - 4X_0 S_0 (1-a)^2} \quad (15)$$

Если исходные распределения (A \rightsquigarrow A)₀ и (A \rightsquigarrow T)₀ описываются функцией (10), то

$$X_0/P_0 = U_0/D_0 = \overline{\Phi_1^0}(p) \quad (16)$$

Задача обращения изображения (15) легко решается для целых значений параметра α при разложении его на элементарные дроби. После обращения интегрального изображения (15) получим

$$\Phi_1(r) = \frac{A_0 c \gamma^\alpha}{2(1+\delta)^2 \alpha g^{\alpha-1}} \exp(-\gamma r) \sum_{m=1}^a \exp[rg \cos \psi_m] \cos(\psi_m + rg \sin \psi_m), \quad (17)$$

где

$$\psi_m = \frac{2\pi}{\alpha} (m-1), \quad g = \gamma \left[\frac{cb(1-a)^2}{(1+\delta)^2} \right]^{1/\alpha}.$$

Тогда ММР продуктов реакции

$$\begin{aligned} P_r &= a^2 (1+\delta)^2 \Phi_1(r) \\ Q_r &= a(a+\delta)(1-a)2b\Phi_1(r) \\ R_r &= \frac{(a+\delta)^2(1-a)^2 b^2}{(1+\delta)^2} \Phi_1(r) \\ D_r &= a2f_2\Phi_1(r) \\ E_r &= \frac{(a+\delta)(1-a)b}{(1+\delta)^2} 2f_2\Phi_1(r) \end{aligned} \quad (18)$$

$$F_r = F_{r^0} + \frac{(1-a)}{(1+\delta)^2} \left[f_2 + \frac{(1+\delta)^2}{c} \rho_D \right] f_1 \varphi_1(r) + \left(\frac{\rho_D}{c} \right)^2 [(1+\delta)^2 \varphi_1(r) - P_{r^0}],$$

где

$$f_2 = (1-a) f_1 + \frac{(1+\delta)^2 \rho_D}{c}$$

Если исходные распределения $(A \rightsquigarrow A)_0$ и $(A \rightsquigarrow T)_0$ описывались функцией (11), то после обращения интегрального изображения (15) получим

$$\varphi_2(r) = \frac{A_0 c \beta (\eta + \beta) J}{2(1+\delta)^2} \exp \left[\left(\frac{1}{2J} - \beta - \frac{\eta}{2} \right) r \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{r}{J} \right) \right], \quad (19)$$

где

$$J = \left[\eta^2 + \frac{4cb\beta(\eta + \beta)(1-a)^2}{(1+\delta)^2} \right]^{-1/2}.$$

Если исходные распределения описываются функцией (13), то для $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ обращение изображения (15) осуществляется в аналитической форме

$$\varphi_3(r) = \frac{A_0 c}{4(1+\delta)^2 \theta_2(1+\omega)} \exp \left[\frac{(\theta_1 + \theta_2)r}{2} \right] \{ \theta_3 + \theta_4 \exp[-\theta_2 r] \}, \quad (20)$$

где

$$\theta_1 = \frac{cb(1-a)^2(\gamma_1 + \gamma_2\omega)}{(1+\delta)^2(1+\omega)} - \gamma_1 - \gamma_2$$

$$\theta_2 = \left[\theta_1^2 - 4\gamma_1\gamma_2 \left\{ 1 - \frac{cb(1-a)^2}{(1+\delta)^2} \right\} \right]^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \theta_3 &= (\theta_1 + \theta_2)(\gamma_1 + \gamma_2\omega) + 2\gamma_1\gamma_2(1+\omega) \\ \theta_4 &= (\theta_1 - \theta_2)(\gamma_1 + \gamma_2\omega) + 2\gamma_1\gamma_2(1+\omega) \end{aligned}$$

Задача обращения для любых целых α_1 и α_2 сводится к нахождению полюсов интегрального изображения (15), т. е. к решению алгебраического уравнения

$$(p + \gamma_1)^{\alpha_1} (p + \gamma_2)^{\alpha_2} - [\gamma_1^{\alpha_1} (p + \gamma_2)^{\alpha_2} + \omega \gamma_2^{\alpha_2} (p + \gamma_1)^{\alpha_1}] \frac{cb(1-a)^2}{(1+\delta)^2(1+\omega)} = 0 \quad (21)$$

Используя ЭВМ для нахождения корней уравнения (21) и раскладывая (15) на простые дроби, в случае простых полюсов получаем

$$\varphi_3(r) = \frac{A_0 c}{2(1+\delta)^2} \sum_{m=1}^{\alpha_1 + \alpha_2} C_m e^{-p_m r}, \quad (22)$$

где p_m — корни уравнения (21), C_m — вычеты в простых полюсах.

Для того чтобы получить ММР продуктов реакции, когда начальные распределения описываются функциями (11) и (13), нужно заменить $\varphi_1(r)$ в выражениях (18) на $\varphi_2(r)$ или $\varphi_3(r)$ соответственно.

На рис. 1 изображены ММР продуктов реакции для случая, когда начальные распределения описываются функцией (10), а исходный преполимер имел одинаковую среднечисленную степень полимеризации, но разное ММР. Молекулярно-массовое распределение преполимера су-

щественно влияет на ММР конечных продуктов и отличается от распределений, рассчитанных для поликонденсационных процессов с участием мономеров [6].

Из анализа интегральных изображений (9) и выражений для распределений продуктов (18) видно, что в случае подобных начальных распределений $(A \sim A)_0$ и $(A \sim T)_0$, продукты реакции $A \sim A$, $B \sim B$, $A \sim B$, $A \sim T$, $B \sim T$ имеют одно ММР, а продукты $T \sim T$ — другое.

На рис. 2, б представлены ММР продуктов, полученных по формулам (18) (где $\varphi_i(r)$ заменены на $\varphi_3(r)$), для случая, когда исходное распределение $(A \sim A)_0$ бимодально и описывается функцией (13) (рис. 2, а). Видно, что ММР продуктов зависит от относительного положения максимумов функций $\varphi_3^0(r)$.

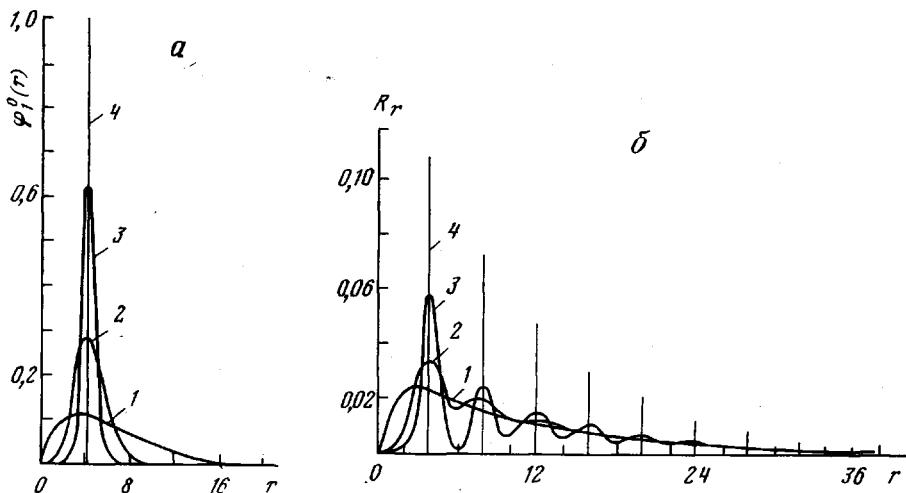


Рис. 1. Функции ММР исходных преполимеров $\varphi_i^0(r)$ при $\bar{r}_n^0=4$ и $\bar{r}_w^0/\bar{r}_n^0=1,5$ (1), 1,1 (2), 1,025 (3), 1 (4) (а) и результирующих полимеров на их основе при $A_0=1$, $\delta=0,5$, $a=0$, $\rho_D=\rho_T=\rho_H=0$

ММР для монодисперсного распределения 4 вычислено по данным работы [6]. Здесь и в дальнейшем нумерация функций ММР результирующих полимеров совпадает с нумерацией преполимеров, на основе которых они получены, концентрации A_0 даны в грамм-эквивалентах, а молекул различных типов — в молях

Наиболее интересно рассмотреть случай, когда полимерные молекулы $(A \sim A)_0$ и $(A \sim T)_0$ имеют различные ММР₀. Для описания исходных распределений рассматривали функции (10), (11) и (13). Теперь рассмотрим функцию, изображение Лапласа которой имеет вид

$$\varphi_i^0(p) = \frac{\xi_1 \xi_2 \xi_3 \dots \xi_n}{(p+\xi_1)(p+\xi_2)\dots(p+\xi_n)} \quad (23)$$

Саму функцию лучше всего получить разложением (23) на простые дроби

$$\varphi_i^0(r) = \sum_{i=1}^n c_i \xi_i e^{-\xi_i r}, \quad (24)$$

где

$$c_i = \prod_{k \neq i} \frac{\xi_k}{(\xi_k - \xi_i)}$$

Интегральные характеристики \bar{r}_n и \bar{r}_w функции $\varphi_i^0(r)$ равны

$$\bar{r}_n = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\xi_i} \quad (25)$$

$$\bar{r}_w = 2 \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\xi_i^2} / \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\xi_i}$$

При сравнении изображений Лапласа (12) и (23) видно, что функции (10) и (11) являются частными случаями функции (24).

Функция (24) переходит в функцию (10), когда все параметры ξ_i равны между собой и в — (11), когда число параметров ξ_i равно двум и $\xi_1 = \beta$, $\xi_2 = \eta + \beta$.

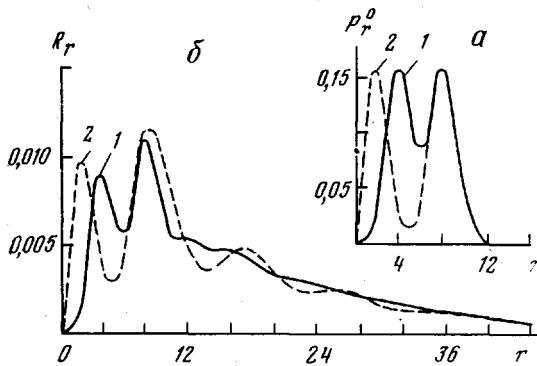


Рис. 2

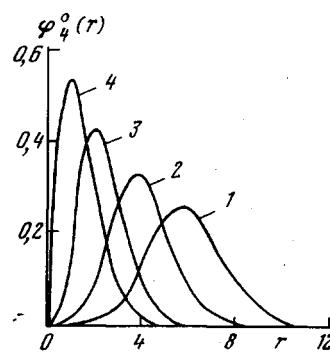


Рис. 3

Рис. 2. Исходное бимодальное распределение, описываемое функцией $\varphi_3^0(r)$ с параметрами $\alpha_1=10$ (1), 4 (2), $\alpha_2=40$ (1, 2), $\omega=1,04$ (1), $1,44$ (2), $\gamma_1=2,5$ (1), 2 (2), $\gamma_2=5$ (1, 2) (а) и ММР результирующего полимера при $A_0=1$, $a=0$, $\delta=0,5$, $\rho_D=\rho_T=\rho_H=0$ и бимодальном исходном распределении (б)

Рис. 3. Вид функций $\varphi_i^0(r)$

1 — $\xi_1-\xi_4$; 2 — $\xi_1-\xi_{10}$; 3 — вещественная часть параметров $\xi_1-\xi_6$; 4 — $\xi_1-\xi_{10}$. Значения параметров ξ_i : $\xi_1=2,11952$, $\xi_2=2,19219-0,223641i$, $\xi_3=2,38242-0,361857i$, $\xi_4=2,61758-0,361857i$, $\xi_5=2,80782-0,223641i$, $\xi_6=2,88048$, $\xi_7=2,80782+0,223641i$, $\xi_8=2,81758+0,361857i$, $\xi_9=2,38242+0,361857i$, $\xi_{10}=2,19219+0,223641i$, $\xi_{11}=1,99$, $\xi_{12}=2-0,01i$, $\xi_{13}=2,01$, $\xi_{14}=2+0,01i$

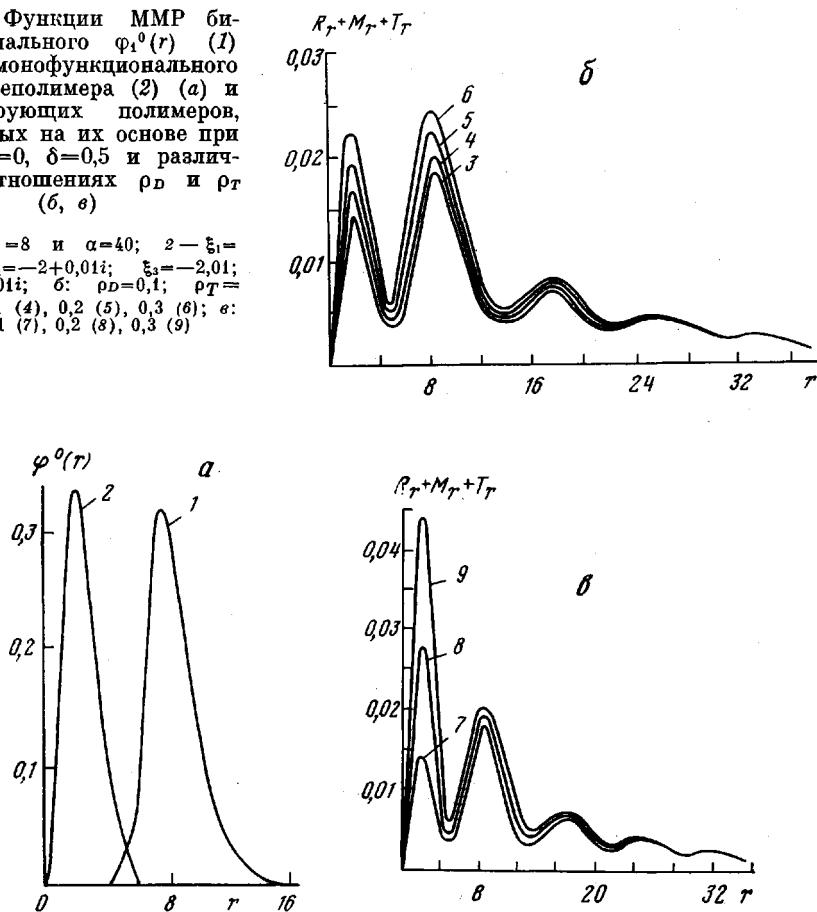
Непрерывно меняющееся значение полидисперсности и любое значение \bar{r}_n можно получить путем соответствующего выбора параметров ξ_i . Меняя число параметров и их величину, можно получить функции различного вида (рис. 3).

Пусть начальные ММР молекул $(A \rightsquigarrow A)_0$ описываются функцией (10) с произвольными целыми α , а молекул $(A \rightsquigarrow T)_0$ функцией (24) с произвольным числом различных ξ_i .

$$P_r^0 = P_0 \frac{\gamma(r\gamma)^{\alpha-1} e^{-\gamma r}}{\Gamma(\alpha)} \quad D_r^0 = D_0 \sum_{i=1}^n C_i \xi_i e^{-\xi_i r} \quad (26)$$

Рис. 4. Функции ММР бифункционального $\varphi_1^0(r)$ (1) и монофункционального $\varphi_4^0(r)$ преполимера (2) (a) и результирующих полимеров, полученных на их основе при $A_0=1$, $a=0$, $\delta=0,5$ и различных соотношениях ρ_D и ρ_T (б, в)

a: 1 — $r_n^{-1} = 8$ и $\alpha = 40$; 2 — $\xi_1 = -1,99$; $\xi_2 = -2 + 0,01i$; $\xi_3 = -2,01$; $\xi_4 = -2 - 0,01i$; 6: $\rho_D = 0,1$; $\rho_T = 0$ (3), 0,1 (4), 0,2 (5), 0,3 (6); 6: $\rho_D = 0,1$ (7), 0,2 (8), 0,3 (9)



Интегральные изображения X , Y , Z не зависят от U_0 , следовательно, для продуктов реакции $A \rightsquigarrow A$, $A \rightsquigarrow B$ и $B \rightsquigarrow B$ в этом случае справедливы результаты (17) и (18)', полученные нами ранее.

Задача обращения интегральных изображений U , V и I при различных исходных распределениях $(A \rightsquigarrow A)_0$ и $(A \rightsquigarrow T)_0$ сводится к обращению выражений

$$A_0^{-2} U_0 / [A_0^{-2} (1+\delta)^2 - 4X_0 S_c (1-a)^2] \quad (27)$$

$$A_0 U_0^2 / [A_0^{-2} (1+\delta)^2 - 4X_0 S_0 (1-a)^2] \quad (28)$$

Обращение выражения (15) дано ранее. После разложения (27) и (28) на простые дроби обращения записутся в виде

$$\varphi_4(r) = \sum_{m=1}^{n+\alpha} C_m e^{p_m r} \quad (29)$$

где C_m — вычеты в простых полюсах

$$\begin{cases} p_k = g e^{i \frac{2\pi}{\alpha} (k-1)} & -\gamma \quad k=1, 2, 3 \dots \alpha \\ p_l = -\xi_{l-\alpha} & l=1+\alpha, 2+\alpha, \dots, n+\alpha \\ p_k \neq p_l, \text{ если } k \neq l \end{cases}$$

от выражения (27).

$$\varphi_5(r) = \sum_{m=1}^{\alpha} C_m e^{p_m r} + \sum_{m=\alpha+1}^{n+\alpha} (C_m^{(1)} r e^{p_m r} + C_m^{(2)} e^{p_m r}), \quad (30)$$

где $C_m^{(1)}, C_m^{(2)}$ — вычеты в полюсах второго порядка $p_m = -\xi_{m-\alpha}$ ($m=1+\alpha, 2+\alpha, \dots n+\alpha$), вычисленные от выражения (28), C_m вычеты в простых полюсах

$$p_k = g e^{-\frac{2\pi}{\alpha}(k-1)} - \gamma \quad (k=1, 2, 3, \dots \alpha)$$

Распределения продуктов реакции $A \rightsquigarrow T$, $B \rightsquigarrow T$ и $T \rightsquigarrow T$ соответственно равны

$$\begin{aligned} D_r &= a[2(1-a)\lambda_4\varphi_1(r) + (1+\delta)^2\varphi_4(r)] \\ E_r &= \frac{(a+\delta)(1-a)b}{a(1+\delta)^2} D_r \\ F_r &= F_r^0 + (1-a) \left[\frac{(1-a)\lambda_4^2}{(1+\delta)^2} \varphi_1(r) + \lambda_4\varphi_4(r) + \frac{(1-a)b}{2} \varphi_5(r) \right] \end{aligned} \quad (31)$$

На рис. 4, б изображены ММР продуктов реакции, вычисленные по формулам (18) и (31), для случая, когда исходные распределения молекул $(A \rightsquigarrow A)_0$ и $(A \rightsquigarrow T)_0$ различны, на рис. 4, а — те же функции ММР в присутствии добавок АТ.

Количественная связь между средними молекулярными массами исходных преполимеров и конечных продуктов. Для оценки ММР полимеров часто используются интегральные характеристики \bar{r}_n , \bar{r}_w и т. д.

Для числовой функции $\varphi(r)$ k -й момент

$$M^{(k)} = \int_0^\infty r^k \varphi(r) dr \quad (32a)$$

и

$$\bar{r}_n = M^{(1)}/M^{(0)}, \quad \bar{r}_w = M^{(2)}/M^{(1)}$$

Используя свойство интегральных изображений Лапласа

$$M^{(k)} = \lim_{p \rightarrow 0} (-1)^k \frac{d^k \overline{\varphi(p)}}{dp^k} \quad (32b)$$

и выражения (9), можно получить связь средних интегральных характеристик преполимера и продуктов реакции

$$\begin{aligned} &\text{A} \rightsquigarrow \text{A} \left\{ \begin{array}{l} \bar{r}_n = \frac{\bar{r}_{nx}^0(1+\delta)}{q_2} \\ \bar{r}_w = \frac{\bar{r}_{nx}^0 \bar{r}_{wx}^0 q_2 + [\bar{r}_{nx}^0]^2 2cd}{\bar{r}_{nx}^0 q_2} \end{array} \right. \\ &\text{A} \rightsquigarrow \text{B} \\ &\text{B} \rightsquigarrow \text{B} \left\{ \begin{array}{l} \bar{r}_n = \frac{[\rho_D \bar{r}_{nu}^0 q_2 + cd(\rho_D + \rho_T) \bar{r}_{nx}^0](1+\delta)}{q_2 [c\rho_T d + \rho_D(1+\delta)]} \\ \bar{r}_w = \frac{\bar{r}_{nu}^0 \bar{r}_{wx}^0 \rho_D q_2^2 + \bar{r}_{nx}^0 2cd [\bar{r}_{nu}^0 \rho_D q_2 + \bar{r}_{nx}^0 \bar{r}_{wx}^0 cd(\rho_D + \rho_T)] + \bar{r}_{nx}^0 \bar{r}_{wx}^0 cd q_2 (\rho_D + \rho_T)}{q_2 [\rho_D \bar{r}_{nu}^0 q_2 + c \bar{r}_{nx}^0 d(\rho_D + \rho_T)]} \end{array} \right. \end{aligned} \quad (33)$$

$$T \rightsquigarrow T \left\{ \begin{array}{l} \bar{r}_n = \frac{[r_{nu}^0 2\rho_D q_2 + r_{nx}^0 c d (\rho_D + \rho_T)] (\rho_D + \rho_T) (1+\delta)}{q_2 [(1+\delta) \rho_D (\rho_D + 2\rho_T) + c d (\rho_T)^2]} \\ \bar{r}_w = \frac{2[r_{nu}^0 \rho_D q_2 + r_{nx}^0 c d (\rho_D + \rho_T)]^2 +}{q_2 (\rho_D + \rho_T) [\bar{r}_{nu}^0 2\rho_D q_2 + \bar{r}_{nx}^0 c d (\rho_D + \rho_T)]} \\ + [r_{nu}^0 r_{ww}^0 2\rho_D q_2 + r_{nx}^0 r_{wx}^0 c d (\rho_D + \rho_T)] (\rho_D + \rho_T) q_2 \end{array} \right.$$

где $d = (1-a)^2$, $q_2 = 1 + \delta - cd$; \bar{r}_{nx}^0 , \bar{r}_{wx}^0 и $\bar{r}_{nu}^0 r_{ww}^0$ — среднечисленные и средневесовые степени полимеризации для распределений $(A \rightsquigarrow A)_0$ и $(A \rightsquigarrow T)_0$ соответственно.

Из выражений (33) видно, что интегральные характеристики начальных распределений молекул типа $A \rightsquigarrow T$ не влияют на интегральные характеристики продуктов реакции $A \rightsquigarrow A$, $A \rightsquigarrow B$ и $B \rightsquigarrow B$.

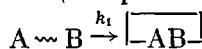
Если полидисперсность исходного распределения $(A \rightsquigarrow A)_0$ больше двух, то в процессе реакции полидисперсность продуктов $A \rightsquigarrow A$, $A \rightsquigarrow B$ и $B \rightsquigarrow B$ монотонно уменьшается, а если меньше — монотонно увеличивается, если она равна двум — остается постоянной.

Полидисперсность продуктов реакции $A \rightsquigarrow T$, $B \rightsquigarrow T$ и $T \rightsquigarrow T$ зависит от интегральных характеристик обеих начальных распределений $(A \rightsquigarrow A)_0$ и $(A \rightsquigarrow T)_0$, и изменение полидисперсностей $A \rightsquigarrow T$, $B \rightsquigarrow T$ и $T \rightsquigarrow T$ в процессе реакции могут иметь различный характер.

Влияние реакции циклизации на интегральные характеристики результирующего полимера. В кинетической схеме (1), рассмотренной ранее, были исключены побочные реакции с участием функциональных групп, в частности реакции циклизации. Влияние циклизации на ММР продуктов в реакции обратимой поликонденсации, когда исходные реагенты — мономеры, было рассмотрено Якобсоном и Штокмайером [5].

В настоящее время данные о влиянии циклизации на ММР в реакциях необратимой поликонденсации, когда исходные реагенты — преполимеры, практически отсутствуют.

Объясняется это тем, что учет реакции циклизации даже в простых случаях приводит к большим математическимсложнениям задачи и невозможности получения решения в явном виде. Ниже будет сделана попытка оценить влияние циклизации на ММР в реакциях необратимой поликонденсации, когда циклизация происходит по реакции



Обозначим циклические молекулы N_r , где r — число мономерных единиц в цикле. Полная концентрация циклических молекул

$$N = \sum_{r=1}^{\infty} N_r.$$

Процесс циклизации в кинетической схеме (1) запишется в виде

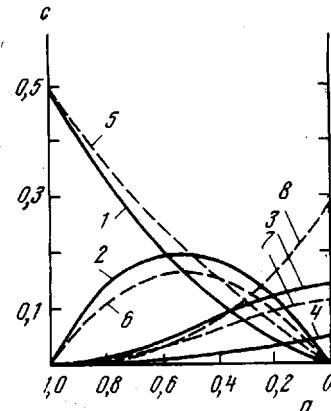
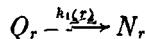


Рис. 5. Изменение концентраций продуктов реакции в ходе процесса в присутствии реакции циклизации

$$A_0 = 1, \delta = 0,5, \rho_D = \rho_T = \rho_H = 0; \mu = 0,1; P(1), Q(2), R(3), N(4); \mu = 1; P(5), Q(6), R(7), N(8)$$

Константа скорости образования циклических молекул $k_1(r)$ в общем случае зависит от длины цепи молекул Q_r . Характер изменения $k_1(r)$ с длиной цепи обсуждался в работе [5]. Скорость образования циклических молекул можно записать

$$dN/dt = \sum_{r=1}^{\infty} k_1(r) Q_r$$

В первом приближении $k_1(r)$ можно заменить не зависящей от длины цепи $k_{1\text{eff}}$

$$\frac{dN}{dt} = k_{1\text{eff}} \sum_{r=1}^{\infty} Q_r$$

Тогда скорость исчезновения концевых групп А с учетом реакции циклизации будет

$$-\frac{da}{dt} = k \left[A_0 a (a + \delta) + \frac{\mu Q}{A_0} \right],$$

где $\mu = \frac{k_{1\text{eff}}}{k}$ (моль/л).

Используя свойство интегральных изображений Лапласа (32б) и систему дифференциальных уравнений (5а) и (5б), измененную с учетом реакции циклизации, можно получить систему дифференциальных уравнений, описывающую скорость изменения моментов от ММР продуктов реакции. Например, для случая, когда в начале реакции были молекулы типа $(A \sim A)_0$ и $(B\bar{B})_0$ система уравнений для $M_P^{(0)}$ и $M_Q^{(0)}$ продуктов реакции имеет вид

$$\begin{aligned} q_3 \frac{dM_P^{(0)}}{da} &= 2M_P^{(0)} [(a + \delta) - M_Q^{(0)}] \\ q_3 \frac{dM_Q^{(0)}}{da} &= -4M_P^{(0)} [M_R^{(0)} + S] + M_Q^{(0)} \left[2 \left(a + \frac{\delta}{2} \right) - M_Q^{(0)} + \mu \right] \\ q_3 \frac{dM_R^{(0)}}{da} &= 2M_R^{(0)} [a - M_Q^{(0)}] - 2M_Q^{(0)} S \\ q_3 \frac{dS}{da} &= 2Sa, \quad q_3 \frac{dM_N^{(0)}}{da} = -\mu M_Q^{(0)} \quad (34) \\ q_3 \frac{dM_P^{(1)}}{da} &= 2M_P^{(1)} [(a + \delta) - M_Q^{(0)}] - 2M_P^{(0)} M_Q^{(1)} \\ q_3 \frac{dM_Q^{(1)}}{da} &= -4M_P^{(1)} [M_R^{(0)} + S] + M_Q^{(1)} \left[2 \left(a + \frac{\delta}{2} \right) - 2M_Q^{(0)} + \mu \right] - 4M_P^{(0)} M_R^{(1)} \\ q_3 \frac{dM_R^{(1)}}{da} &= 2aM_R^{(1)} - 2(M_Q^{(1)} M_R^{(0)} + M_Q^{(0)} M_R^{(1)}) - 2M_Q^{(1)} S \\ q_3 \frac{dM_N^{(1)}}{da} &= -\mu M_Q^{(1)}, \end{aligned}$$

тде

$$q_s = A_0 a (a + \delta) + \frac{\mu M_q^{(0)}}{A_0}.$$

Подобные уравнения можно получить и для моментов более высокого порядка. Значения моментов от ММР продуктов реакции при различных глубинах превращения получаются интегрированием системы (34) с по-

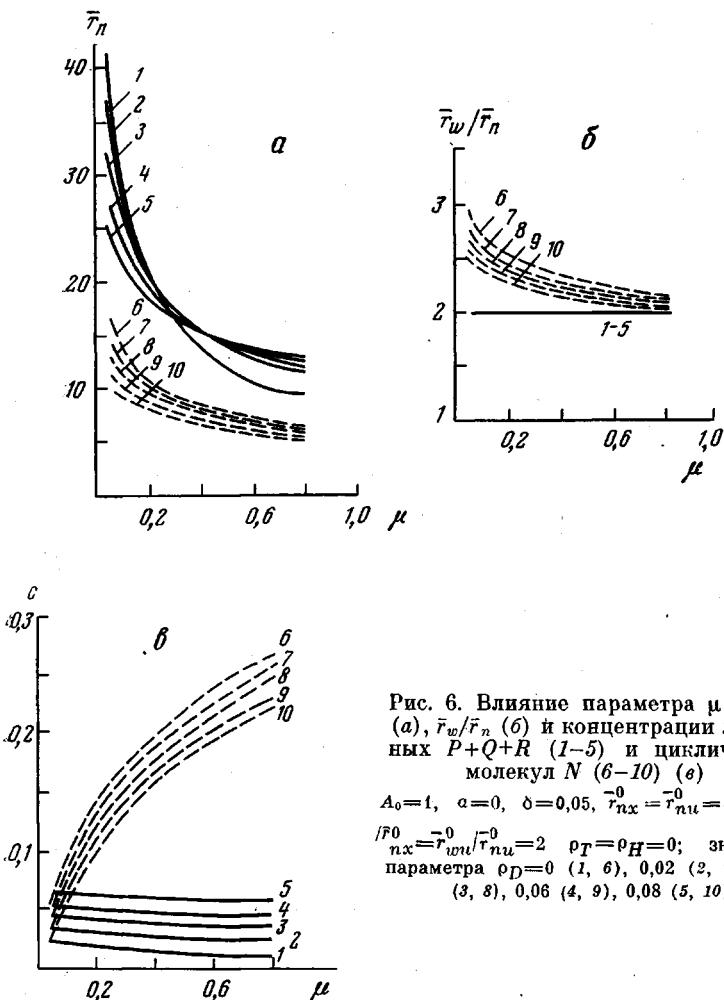


Рис. 6. Влияние параметра μ на \bar{r}_n (а), \bar{r}_w/\bar{r}_n (б) и концентрации линейных $P+Q+R$ (1–5) и циклических молекул N (6–10) (в)
 $A_0=1$, $a=0$, $\delta=0,05$, $\bar{r}_{nx}^0=\bar{r}_{nu}^0=4$, $\bar{r}_{wx}^0/\bar{r}_{wu}^0=\bar{r}_{nu}^0=2$, $\rho_T=\rho_H=0$; значения параметра $\varphi D=0$ (1, 6), 0,02 (2, 7), 0,04 (3, 8), 0,06 (4, 9), 0,08 (5, 10)

мощью ЭВМ. На рис. 5 изображены кривые изменения концентрации продуктов реакции в зависимости от глубины превращения для системы $(A \sim A)_0$ и $(BB)_0$ при $\delta=0,5$ с учетом реакции циклизации.

На рис. 6 показано влияние параметра μ на среднечисленную степень полимеризации и полидисперсность линейных и циклических продуктов реакции для случая, когда в исходной системе были молекулы типа $(A \sim A)_0$, $(AT)_0$ и $(BB)_0$ при $\delta=0,05$. Систему дифференциальных уравнений для моментов интегрировали на ЭВМ методом Рунге – Кутта, значения \bar{r}_n и \bar{r}_w вычисляли по формулам (32а).

На рис. 7 показано изменение полидисперсности линейных и циклических продуктов реакции с глубиной превращения при наличии в начале реакции молекул типа $(AT)_0$, $(A \sim A)_0$ и BB .

Полученные выражения для связи функций ММР исходных и конечных продуктов могут быть использованы для описания ряда поликонденсационных процессов, протекающих с участием преполимеров, в частности синтеза линейных полиуретанов на основе олигомерных диолов.

При этом имеется возможность для количественной оценки влияния молекулярной массы \bar{M}_n , полидисперсности исходного олигомерса \bar{M}_w/\bar{M}_n и вида функции ММР — унимодальной, бимодальной и т. д. на изменение

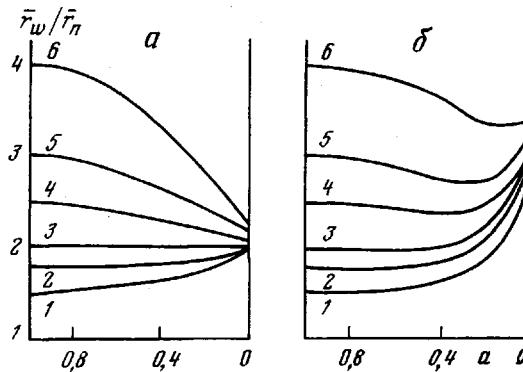


Рис. 7. Изменение полидисперсности линейных (а) и циклических молекул N_r (б) в ходе реакции

$$A_0=1, \delta=0,05, \mu=0,05, \rho_D=\rho_T=\rho_H=0, \bar{r}_{wx}^0/\bar{r}_{nx}^0=1,5 \text{ (1), } 1,8 \text{ (2), } 2 \text{ (3), } 2,5 \text{ (4), } 3 \text{ (5), } 4 \text{ (6)}$$

ММР молекул различных типов в ходе процесса и ММР результирующего полимера, а также влияния стадийности процесса на ММР результирующего полимера, когда, например, синтез по технологическим условиям проводится в две или более стадий. При этом на первой стадии в избытке одного из реагентов получают форполимер, затем к реакционной смеси добавляется реагент с функциональными группами, взятыми первоначально в недостатке. Количественные изменения ММР можно определять как в ходе процесса, так и в конце его с учетом ряда побочных реакций, сопровождающих линейную поликонденсацию (реакции циклизации и реакции с монофункциональными реагентами, имеющими ММР).

Решение системы уравнений типа (34) с помощью ЭВМ позволяет получать интегральные характеристики реакционной смеси и результирующего полимера с учетом различной реакционной способности участвующих в процессе реагентов и позволяет рассчитывать интегральные характеристики ММР для случаев, когда не удается получить аналитического решения системы кинетических уравнений с учетом ММР реагентов.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. A. Jenkins, Trans. Faraday Soc., 56, 907, 1960.
2. J. J. Hermans, Makromolek. Chem., 87, 21, 1965.
3. L. C. Case, J. Polymer Sci., 37, 147, 1959.
4. H. Kilcson, Industr. and Engng Chem., 87, 21, 1965.
5. H. Jakobson, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
6. L. C. Case, J. Polymer Sci., 29, 455, 1958.

THE EFFECT OF THE POLYDISPERSITY OF INITIAL REAGENTS,
MONOFUNCTIONAL MOLECULES AND CYCLIZATION REACTION
ON THE MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF LINEAR POLYMERS
IN REACTIONS OF NONEQUILIBRIUM POLYCONDENSATION AND POLYADDITION

Romanov A. K., Evreinov V. V., Entelis S. G.

S u m m a r y

For the case of linear irreversible polycondensation when a kinetic scheme is under consideration with allowance for the molecular-mass distribution (MMD) of initial reagents, the relationships are obtained between the characteristics of the initial forpolymers (MMD, M_n , M_w) and MMD of polycondensation polymers on their basis. The effect of monofunctional monomeric and polymeric reagents on MMD functions and average molecular masses of final products is considered and an attempt is made to assess the effect of cyclization reaction on the polydispersity of polycondensation polymers.
