

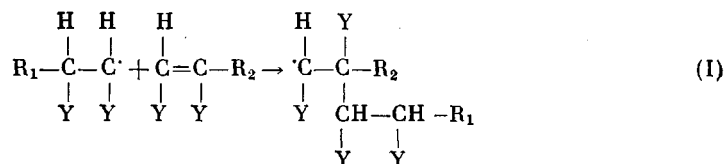
УДК 541(24+64)

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ВЕТВЛЕНИЯ
ПО МАКРОМОЛЕКУЛАМ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
С ОБРАЗОВАНИЕМ НЕНАСЫЩЕННЫХ
КОНЦЕВЫХ ГРУПП**

Таганов Н. Г.

Теоретически исследованы возможности использования данных о кинетике изменения молекулярно-массового распределения и распределения ненасыщенных концевых групп по макромолекулам в ходе гомофазной радикальной полимеризации виниловых мономеров, сопровождаемой реакцией присоединения макрорадикала к ненасыщенной концевой группе молекулы полимера, для определения кинетических параметров системы и характеристик распределения центров ветвления по макромолекулам. Получены уравнения, позволяющие определять скорость образования центров ветвления и некоторые параметры, характеризующие их распределение по макромолекулам, исходя из доступных экспериментальных данных.

В предыдущих публикациях [1, 2] были теоретически исследованы возможности использования данных о кинетике изменения ММР в ходе полимеризации для определения скорости образования центров ветвления и характеристик распределения центров ветвления по макромолекулам (РЦВ) в случае передачи кинетической цепи на полимер (полимеризация виниловых мономеров) и присоединения макрорадикала к молекуле полимера по ненасыщенной двойной связи цепи (полимеризация диеновых мономеров). Еще одним процессом, приводящим к образованию разветвленного полимера при радикальной полимеризации, является полимеризация виниловых мономеров, сопровождаемая реакцией присоединения макрорадикалов к ненасыщенным концевым группам молекул полимера [3]



Ненасыщенные концевые группы образуются в результате либо обрыва полимеризации диспропорционированием, либо передачи цепи на мономер.

В отличие от процессов, рассмотренных в работах [1, 2], при исследовании РЦВ разветвленного полимера, образующегося в результате реакции (1), недостаточно иметь только данные по кинетике изменения ММР. Это связано с тем, что в последнем случае группы, способные участвовать в образовании центров ветвления, распределены по макромолекулам не пропорционально молекулярной массе, а по другому, в значительной степени независимому от ММР, закону. Поэтому наряду с данными о ММР здесь необходимы и экспериментальные данные по распределению ненасыщенных концевых групп по макромолекулам с различными ММ. Эти данные можно получать методом ГПХ, используя специальный дополнительный детектор, регистрирующий остаточную ненасыщенность полимера. Примером такого детектора может служить проточный анализатор двойных связей, описанный в работе [4].

В настоящей работе проведен теоретический анализ возможностей использования экспериментальных данных по кинетике изменения ММР и распределения ненасыщенных концевых групп по макромолекулам (РНКГ) для определения скорости образования центров ветвления и характеристик РЦВ разветвленного полимера, образующегося в результате участия в полимеризации ненасыщенных концевых групп. При этом предполагалось, что: 1) константы скорости всех реакций не зависят от длины цепи макромолекул и постоянны в ходе всего процесса; 2) при полимеризации образуется высокомолекулярный полимер ($\bar{P}_n \gg 1$, \bar{P}_n — средняя численная степень полимеризации); 3) время жизни радикала мало по сравнению со временем всего полимеризационного процесса и применим принцип «стационарных концентраций»; 4) макромолекула не может иметь более одного радикального конца одновременно.

Статистические ансамбли нерастающих макромолекул ($k=0$) и макро-радикалов ($k=1$), отличающихся друг от друга степенями полимеризации, числом узлов ветвлений и числом ненасыщенных концевых групп, описывались трехмерными распределениями $R_{i,j,n}^k$, где i — степень полимеризации ($i=1, 2, \dots$); j — число узлов ветвления ($j=0, 1, \dots, i$); n — число ненасыщенных концевых групп ($n=0, 1, \dots, j+2-k$).

Общее кинетическое описание. Рассмотрим следующую кинетическую схему полимеризационного процесса:

иницирование: $R_{1,0,0}^1$ образуются со скоростью $I(t)$

рост: $R_{i,j,n}^1 + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1,j,n}^1$

обрыв: а) $R_{i,j,n}^1 + R_{i',j',n'}^1 \xrightarrow{k_0} R_{i,j,n}^0 + R_{i',j',n'+1}^0$ (диспропорционированием)

б) $R_{i,j,n}^1 + R_{i',j',n'}^1 \xrightarrow{k_0'} R_{i+i',j+j',n+n'}^0$ (рекомбинацией)

передача цепи на низкомолекулярное вещество

а) $R_{i,j,n}^1 + Z_1 \xrightarrow{k_1} R_{i,j,n}^0 + R_{1,0,0}^1$

б) $R_{i,j,n}^1 + Z_2 \xrightarrow{k_2} R_{i,j,n}^0 + R_{1,0,1}^1$

присоединение макро-радикала по ненасыщенной концевой группе другой макромолекулы: $R_{i,j,n}^1 + R_{i',j',n'}^0 \xrightarrow{n'k_b} R_{i+i',j+j'+1,n+n'-1}^1$, где M — мономер, Z_1 и Z_2 — низкомолекулярные агенты передачи цепи (Z_2 может быть мономером). Реакции обрыва цепи диспропорционированием и передача цепи на вещество Z_2 приводят к образованию ненасыщенных концевых групп.

Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику перераспределения трехмерных распределений $R_{i,j,n}^k$ по этой схеме, будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial [R_{i,j,n}^1]}{\partial t} = k_p [M] ([R_{i-1,j,n}^1] - [R_{i,j,n}^1]) - (k_1 [Z_1] + k_2 [Z_2]) +$$

$$+ k_0 c + k_0' c + k_b L [R_{i,j,n}^1] + k_b \sum_{i'=1}^{i-1} \sum_{j'=\beta_1}^{\beta_2} \sum_{n'=\beta_3}^{\beta_4} [R_{i',j',n'}^1] (n-n'+1) \times$$

$$\times [R_{i-i',j-j'-1,n-n'+1}^0] + \{k_2 [Z_2] c\}_{i=n=1,j=0} + \{I(t) + k_1 [Z_1] c\}_{i=1,j=n=0} \quad (1)$$

$$\frac{\partial [R_{i,j,n}^0]}{\partial t} = (k_1 [Z_1] + k_2 [Z_2]) [R_{i,j,n}^1] + \frac{1}{2} k_0 c ([R_{i,j,n}^1] + [R_{i,j,n-1}^1]) +$$

$$+ \frac{1}{2} k_0' \sum_{i'=1}^{i-1} \sum_{j'=\beta_1}^{\beta_2} \sum_{n'=\beta_3}^{\beta_4} [R_{i',j',n'}^1] [R_{i-i',j-j',n-n'}^0] - k_b c n [R_{i,j,n}^0], \quad (2)$$

где $c = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \sum_{n=0}^{j+1} [R_{i,j,n}^1] -$ концентрация радикалов, $L =$

$= \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \sum_{n=1}^{j+2} n [R_{i,j,n}^0] -$ концентрация ненасыщенных концевых групп в

полимере, $\beta_1 = \max(0, j+i'-i)$, $\beta_2 = \min(j-1, i'-1)$, $\beta_3 = \max(0, n+j'-j)$, $\beta_4 = \min(n, j'+2)$, $\beta_5 = \max(0, j+i'-i+1)$, $\beta_6 = \min(j, i'-1)$, $\beta_7 = \max(0, n+j'-j-1)$, $\beta_8 = \min(n, j'+1)$, члены в фигурных скобках соответствуют скоростям образования $R_{1,0,1}^1$ в результате передачи цепи на вещество Z_2 и $R_{1,0,0}^1$ за счет реакций иницирования и передачи цепи на вещество Z_1 . Значениям первых индексов (меньшим 1), вторых (меньшим 0 и большим i) и третьих (меньшим 0 и большим $j+2-k$) соответствуют концентрации, равные нулю.

Используя метод производящих функций [5], бесконечные системы дифференциальных уравнений (1), (2) можно свести к двум дифференциальным уравнениям в частных производных относительно производящих функций распределений $R_{i,j,n}^k$. Для этого умножим каждое уравнение систем (1), (2) на $s^i p^j r^n$ и просуммируем по i, j и n . Получим

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = k_p [M] (s-1) x_1 - (k_1 [Z_1] + k_2 [Z_2] + k_0 c + k_0' c + k_3 L) x_1 + k_3 p x_1 \frac{\partial x_0}{\partial r} + s r k_2 [Z_2] c + s (I(t) + k_1 [Z_1] c) \quad (3)$$

$$\frac{\partial x_0}{\partial t} = (k_1 [Z_1] + k_2 [Z_2]) x_1 + \frac{1}{2} k_0 c (1+r) x_1 + \frac{1}{2} k_0' x_1^2 - k_3 c r \frac{\partial x_0}{\partial r}, \quad (4)$$

где $x_k = x_k(s, p, r, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \sum_{n=0}^{j+2-k} s^i p^j r^n [R_{i,j,n}^k] -$

производящие функции распределений $R_{i,j,n}^k$.

Эти уравнения не имеют аналитического решения, однако их можно использовать для вывода уравнений, определяющих скорости изменения статистических моментов распределения полимера по длинам, числу ветвлений и числу ненасыщенных концевых групп $Q_{i,j,n}^k$.

$$Q_{i,j,n}^k = \sum_{i'=1}^{\infty} \sum_{j'=0}^{i'} \sum_{n'=0}^{j'+2-k} (i')^i (j')^j (n')^n [R_{i',j',n'}^k] \quad (5)$$

Последние связаны с функциями

$$Y_{i,j,n}^k = \left. \frac{\partial^{(i+j+n)} x_k(s, p, r, t)}{\partial s^i \partial p^j \partial r^n} \right|_{s=p=r=1} \quad (6)$$

следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} Q_{m,0,0}^k &= Y_{m,0,0}^k; \\ Q_{m,1,0}^k &= Y_{m,1,0}^k; \quad Q_{m,0,1}^k = Y_{m,0,1}^k; \quad Q_{m,1,1}^k = Y_{m,1,1}^k; \\ Q_{m,2,0}^k &= Y_{m,2,0}^k + Q_{m,1,0}^k; \quad Q_{m,0,2}^k = Y_{m,0,2}^k + Q_{m,0,1}^k \end{aligned} \quad (7)$$

и т. д., где $m=0, 1, 2, \dots$

Действительно, дифференцируя уравнения (3, 4) соответственно 1 и 2 раза по s , полагая $s=p=r=1$, пренебрегая малыми членами и используя соотношения (7), получим уравнения для моментов ММР макрорадикалов

$$\frac{\partial Q_{1,0,0}^1}{\partial t} = k_p [M] c - \frac{B}{c} Q_{1,0,0}^1 + k_{вс} Q_{1,0,1}^0 = 0,$$

$$\frac{\partial Q_{2,0,0}^1}{\partial t} = 2k_p[M]Q_{1,0,0}^1 - \frac{B}{c}Q_{2,0,0}^1 + 2k_BQ_{1,0,0}^1Q_{1,0,1}^0 + k_{BC}Q_{2,0,1}^0 = 0 \quad (8)$$

и уравнения для моментов ММР полимера

$$\frac{\partial Q_{1,0,0}^0}{\partial t} = \frac{B}{c}Q_{1,0,0}^1 - k_{BC}Q_{1,0,1}^0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial Q_{2,0,0}^0}{\partial t} = \frac{B}{c}Q_{2,0,0}^1 + k_0'(Q_{1,0,0}^1)^2 - k_{BC}Q_{2,0,1}^0,$$

где $B = k_1[Z_1]c + k_2[Z_2]c + k_0c^2 + k_0'c^2$, а равенство нулю скоростей изменения моментов $Q_{m,0,0}^1$ следует из предположения о применимости принципа «стационарных концентраций».

Подставляя выражения $Q_{m,0,0}^1$ ($m=1, 2$) из уравнений (8) в уравнения (9), получим

$$\frac{\partial Q_{1,0,0}^0}{\partial t} = a, \quad (10)$$

$$\frac{\partial Q_{2,0,0}^0}{\partial t} = 2 \frac{b+2v+w}{b+v+w} (a+w\bar{P}_n'),$$

где $a = k_p[M]c$ — скорость расщепления мономера, $b = \partial N / \partial t$, $N =$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \sum_{n=0}^{j+2} [R_{i,j,n}^0] — \text{концентрация макромолекул в системе, } v = k_0'c^2/2 —$$

скорость образования макромолекул за счет рекомбинации макрорадикалов, а \bar{P}_n' — среднечисленная степень полимеризации распределения D_i

$$[D_i] = \sum_{j=0}^i \sum_{n=1}^{j+2} n [R_{i,j,n}^0] \quad (11)$$

Одномерное распределение D_i представляет собой распределение макромолекул по степеням полимеризации, в котором каждая макромолекула берется со статистическим весом, равным числу имеющихся у нее ненасыщенных концевых групп. Это распределение вводится аналогично распределению растущих макромолекул при передаче цепи с разрывом в ионной полимеризации [6].

Далее, используя следующее очевидное соотношение

$$\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{Q_{2,0,0}^0} \frac{\partial Q_{2,0,0}^0}{\partial t} + \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{2}{Q_{1,0,0}^0} \frac{\partial Q_{1,0,0}^0}{\partial t}, \quad (12)$$

где $u = Q_{2,0,0}^0 \cdot N / (Q_{1,0,0}^0)^2$ — полидисперсность полимера, из уравнений (10)

получим следующее выражение для скорости изменения полидисперсности полимера:

$$\frac{\partial \ln u}{\partial t} = \frac{1}{N} \left\{ b - \frac{2}{\bar{P}_n} \left[a - \frac{b+2v+w}{(b+v+w)\bar{P}_w} (a+w\bar{P}_n') \right] \right\}, \quad (13)$$

где \bar{P}_w — среднемассовая степень полимеризации полимера.

Определяя в любой момент времени полимеризации из данных по кинетике накопления полимера, скорости генерирования радикалов и кинетике изменения \bar{P}_n и \bar{P}_w , как это описано в работе [1], N , a , b , v и $\partial \ln u / \partial t$, а также значение \bar{P}_n' из данных ГПХ со специальным детекто-

ром, регистрирующим остаточную ненасыщенность полимера, можно по уравнению (13) определить скорость образования центров ветвления в этот момент времени.

Распределение центров ветвления по макромолекулам. В качестве параметров, характеризующих РЦВ, так же как и в работе [2], рассмотрим средние числа ветвлений, приходящихся на одну макромолекулу

$$\bar{l}_k = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i \sum_{n=0}^{j+2} j^{k-1} [R_{i,j,n}^0]}{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \sum_{n=0}^{j+2} i^{k-1} [R_{i,j,n}^0]}, \quad k=1, 2, \quad (14)$$

и аналогичное среднемассовой степени полимеризации в ММР среднее число ветвлений, приходящихся на одну разветвленную макромолекулу

$$\bar{l}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i \sum_{n=0}^{j+2} j^2 [R_{i,j,n}^0]}{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i \sum_{n=0}^{j+2} j [R_{i,j,n}^0]} \quad (15)$$

Нетрудно видеть, что \bar{l}_1 можно определить, зная скорость образования центров ветвления ($w(t)$), следующим образом:

$$\bar{l}_1 = \frac{Q_{0,1,0}^0}{N(t)} = \frac{\int_0^t w(\xi) d\xi}{N(t)} \quad (16)$$

Для вывода уравнений, определяющих \bar{l}_2 и \bar{l}_w , обратимся снова к уравнениям (3), (4). Из этих уравнений, дифференцируя их по s , p и r в различных сочетаниях и производя преобразования, аналогичные произведенным при выводе уравнений (10), можно получить следующие уравнения:

$$\frac{\partial Q_{1,0,1}^0}{\partial t} = \left[2 \frac{(b+2v+w)w}{(b+v+w)L} Y_{0,0,2}^0 + \frac{I}{2} - v \right] \cdot \left[a + \frac{w}{L} Q_{1,0,1}^0 \right] - \frac{w}{L} Q_{1,0,1}^0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial Q_{0,1,1}^0}{\partial t} = \left[2 \frac{(b+2v+w)w}{(b+v+w)L} Y_{0,0,2}^0 + \frac{I}{2} - v \right] \cdot \left[\frac{w(Q_{0,1,1}^0 + L)}{L(b+v+w)} + \frac{w}{L} (Y_{0,0,2}^0 - Q_{0,1,1}^0) \right] \quad (18)$$

$$\frac{\partial Q_{1,1,0}^0}{\partial t} = 2 \frac{(b+2v+w)w}{(b+v+w)L} (Q_{0,1,1}^0 + L) \left(a + \frac{w}{L} Q_{1,0,1}^0 \right) + \frac{w}{L} Q_{1,0,1}^0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial Y_{0,2,0}^0}{\partial t} = 2 \frac{w^2 [vQ_{0,1,1}^0 + (b+2v+w)L]}{L^2(b+v+w)^2} (Q_{0,1,1}^0 + L) + \frac{2w}{L} Q_{0,1,1}^0 \quad (20)$$

Как видно из уравнений, необходимые для определения \bar{l}_2 и \bar{l}_w моменты $Q_{1,1,0}^0$ и $Y_{0,2,0}^0$ могут быть выражены как интегралы от правых частей уравнений (19) и (20) соответственно. В эти правые части наряду с определяемыми из экспериментальных данных скоростями a , b , $I(t)$, v и w , с концентрацией ненасыщенных концевых групп и моментом $Q_{1,0,1}^0$ ($Q_{1,0,1}^0 = L \cdot \bar{P}_n'$) входит также момент $Q_{0,1,1}^0$, который не может быть определен непосредственно из экспериментальных данных. Для определения $Q_{0,1,1}^0$ можно воспользоваться системой уравнений (17), (18).

Определяя скорость изменения момента $Q_{1,0,1}^0$ из эксперимента в различные моменты времени полимеризации и решая уравнение (17), как алгебраическое, относительно величины $Y_{0,0,2}^0$, можно получить зависимость последней от времени полимеризаций. Далее, подставляя $Y_{0,0,2}^0$ в уравнение (18), можно определить $Q_{0,1,1}^0$. При этом уравнение (18) можно представить в более удобном для численного интегрирования виде

$$Q_{0,1,1}^0 = \exp \left\{ \int_0^t \frac{w}{L} (\psi - 1) d\xi \right\} \int_0^t \frac{\left(e + w + \frac{w}{L} Y_{0,0,2}^0 \right)}{\exp \left\{ \int_0^\xi \frac{w}{L} (\psi - 1) d\zeta \right\}} d\xi - L, \quad (21)$$

где
$$\psi = \frac{1}{b+v+w} \left[2 \frac{(b+2v+w)w}{(b+v+w)L} Y_{0,0,2}^0 + \frac{I}{2} - v \right], \quad e = \partial L / \partial t -$$

скорость изменения концентрации ненасыщенных концевых групп в системе.

Таким образом, задача определения характеристик РЦВ разветвленного полимера, образующегося за счет присоединения макрорадикала к ненасыщенным концевым группам полимера, сводится к последовательному интегрированию зависимостей ряда параметров ММР и РЦВ от времени полимеризации, в свою очередь вычисляемых непосредственно из доступных экспериментальных данных.

Характеристики \bar{l}_2 и \bar{l}_w в данный момент времени полимеризации определяются по формулам

$$\bar{l}_2 = Q_{1,1,0}^0 / Q_{1,0,0}^0 \quad (22)$$

$$\bar{l}_w = (Y_{0,2,0}^0 + Q_{0,1,0}^0) / Q_{0,1,0}^0 \quad (23)$$

В заключение отметим, что рассмотренный в работе подход к проблеме определения скорости образования центров ветвления и параметров, характеризующих РЦВ, опирается на экспериментальные данные, которые могут быть достаточно просто получены с помощью известных в литературе экспериментальных методик. Так, параметры ММР разветвленного полимера могут быть определены из данных ГПХ с использованием какого-либо универсального детектора (светорассеяние, проточный вискозиметр), а параметры РНКГ — с помощью проточного анализатора двойных связей как дополнительного детектора в ГПХ. При этом получаемые сведения о разветвленном полимере значительно шире общепринятых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2772.
2. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 405.
3. Graessley W. W., Hurtung R. D., Uy W. C. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 11, p. 1919.
4. Поздняк Т. И., Лисицын Д. М., Новиков Д. Д., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1168.
5. Задачи по термодинамике и статистической физике/Под ред. Ландсберга П. М.: Мир, 1974, с. 580.
6. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Хим. физика, 1982, № 5, с. 664.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9.IV.1981

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND DISTRIBUTION OF BRANCHING CENTRES ALONG MACROMOLECULES DURING RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH THE FORMATION OF UNSATURATED END GROUPS

Taganov N. G.

Summary

The possibilities to use the data about kinetics of the change of MMD and of the distribution of unsaturated end groups along macromolecules in the course of homophase radical polymerization of vinyl monomers accompanied by the reaction of addition of macroradical to the unsaturated end group of polymer molecule to the determination of parameters of the system and characteristics of the distribution of branching centres along macromolecules have been theoretically studied. The equations permitting to find the rate of the formation of branching centres and some parameters characterizing their distribution along macromolecules from available experimental data are derived.
