

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Юрженко Т. И. А. с. 353556 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1973, № 18, с. 178.
2. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Юрженко Т. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 91.
3. Чуйко Л. С., Рублев Б. Л., Юрженко Т. И., Крутъ А. В., Гриненко Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1737.
4. Петровская Г. А., Виленская М. Р., Кушнир Л. В., Карпенко А. Н., Пучин В. А. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, вып. 9, с. 1822.
5. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
6. Алфрей Т., Борер Д., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 18.
7. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 49.
8. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Рублев Б. Л. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 635.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
20.VII.1981

УДК 541(64+24+127)

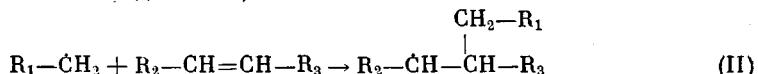
КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ПОЛИРАДИКАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Таганов Н. Г.

Ранее в работе [1] исследовалась связь кинетики изменения ММР продуктов разветвленной радикальной полимеризации (до гель-точки) со скоростью образования боковых цепей. Рассмотрено два типа процессов, приводящих к разветвлению цепи: передача кинетической цепи на полимер с отрывом атома водорода



присоединение макрорадикала по ненасыщенной двойной связи цепи (полимеризации диеновых соединений)



При этом предполагалось, что концентрация макромолекул, имеющих два и более радикалов одновременно (полирадикалов), мала по сравнению с концентрацией монорадикалов. Поэтому участием таких макромолекул в формировании ММР можно пренебречь.

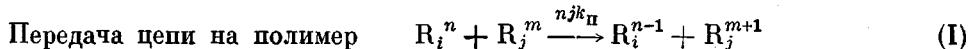
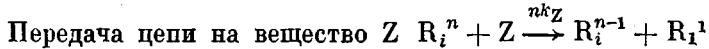
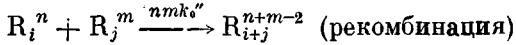
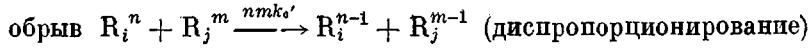
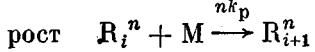
Однако, как показано в работе [2], при разветвленной радикальной полимеризации типа (I) или (II) гелеобразование, а также ММР полимера вблизи гель-точки в значительной степени обусловлены образованием в системе и стремительным ростом полирадикалов. Возможно, что и при полимеризации до гель-точки полирадикалы оказывают влияние на ММР, несмотря на их малую концентрацию. Выяснению этого вопроса и посвящается настоящая работа.

Здесь, так же как и в работе [1], предполагается, что: 1) степени полимеризации, достигаемые в системе, высоки, а именно $\bar{P}_n \gg 1$ (\bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации); 2) среднее число разветвлений цепи, приходящееся на одну макромолекулу, много меньше \bar{P}_n ; 3) все константы скорости не зависят от длины цепи и от глубины полимеризации; 4) время жизни макрорадикала много меньше времени всего полимеризационного процесса и для описания роста боковых цепей применим принцип «стационарных концентраций». Статистический ансамбль

разветвленных макромолекул в отличие от работы [1] будет описываться двумерным распределением R_i^n (R_i^n – разветвленная макромолекула, содержащая i звеньев мономера и имеющая n радикальных активных центров).

Рассматривается следующая кинетическая схема полимеризационного процесса:

инициирование R_i^1 образуются со скоростью $I(t)$



где M – мономер, Z – низкомолекулярный агент передачи цепи. Кинетические схемы процессов типа (I) и (II) различаются только передачей цепи на полимер и в дальнейшем будут рассматриваться совместно.

Система дифференциальных кинетических уравнений, соответствующая данной схеме, будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [R_i^n]}{\partial t} = & k_p n [M] ([R_{i-1}^n] - [R_i^n]) + k_0' c [(n+1) [R_i^{n+1}] - n [R_i^n]] - \\ & - k_0'' c n [R_i^n] + \frac{1}{2} k_0'' \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{m=\beta_1}^{\beta_2} m(n-m+2) [R_j^m] [R_{i-j}^{n-m+2}] + \\ & + k_z [Z] [(n+1) [R_i^{n+1}] - n [R_i^n]] + \{k_n Q_i^e [(n+1) [R_i^{n+1}] - n [R_i^n]] + \\ & + k_n c i ([R_i^{n-1}] - [R_i^n])\}_{(I)} + \left\{ k_n' \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{m=\beta_3}^{\beta_4} m(i-j) [R_j^m] [R_{i-j}^{n-m}] - \right. \\ & \left. - k_n' (n Q_i^e + i c) [R_i^n] \right\}_{(II)} + \{k_z [Z] c + I(t)\}_{i=1}^{n=1}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $c = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^i n [R_i^n]$ – концентрация радикалов, $Q_i^e = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^i i [R_i^n] -$

концентрация заполимеризованного мономера, $\beta_1 = \max(1, n+j-i+2)$, $\beta_2 = \min(n+1, j)$, $\beta_3 = \max(1, n+j-i)$, $\beta_4 = \min(n, j)$. Члены в фигурных скобках обозначают соответственно то, что относится только к полимеризации типа (I), то, что относится только к полимеризации типа (II) и скорость образования R_i^1 за счет реакций инициирования и передачи цепи на вещество Z . Значениям нижних индексов, меньшим единицы, и верхних, меньшим нуля, соответствуют концентрации, равные нулю.

Систему уравнений (1) можно свести к одному уравнению в частных производных относительно производящей функции двумерного распределения R_i^n

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} = & k_p [M] (s-1) p \frac{\partial x}{\partial p} - k_0' c (p-1) \frac{\partial x}{\partial p} - k_0'' c p \frac{\partial x}{\partial p} + \\ & + \frac{1}{2} k_0'' \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)^2 - k_z [Z] (p-1) \frac{\partial x}{\partial p} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ k_n c s (p-1) \frac{\partial x}{\partial s} - k_n Q_1^0 (p-1) \frac{\partial x}{\partial p} \right\}_{(I)} + \\
& + \left\{ k_n' s p \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial x}{\partial p} - k_n' c s \frac{\partial x}{\partial s} - k_n' Q_1^e p \frac{\partial x}{\partial p} \right\}_{(II)} + s p \{k_z [Z] c + I(t)\}, \quad (2)
\end{aligned}$$

где $x(s, p, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^i s^n p^n [R_i^n]$ – производящая функция распределения R_i^n .

Из уравнения (2) можно получить выражения для скоростей изменения статистических моментов ММР. Для этого надо продифференцировать уравнение (2) соответствующее число раз по s и положить $s=p=1$. Тогда, используя следующие соотношения:

$$Q_m^e = \sum_{i=1}^{\infty} i^m \sum_{n=0}^i [R_i^n] = \frac{\partial^{(m)} x(s, p, t)}{\partial s^m} \Big|_{s=p=1} \quad (3)$$

$$Q_m^x = \sum_{i=1}^{\infty} i^m \sum_{n=1}^i n [R_i^n] = \frac{\partial^{(m+1)} x(s, p, t)}{\partial p \partial s^m} \Big|_{s=p=1}, \quad (4)$$

где Q_m^e и Q_m^x – m -е статистические моменты распределений по степеням полимеризации $H_i([H_i] = \sum_{n=0}^i [R_i^n])$ и $G_i([G_i] = \sum_{n=1}^i n [R_i^n])$ и представ-

ляет собой гипотетическое распределение, в котором каждая макромолекула берется со статистическим весом, равным числу радикальных активных центров), получим

$$\begin{aligned}
\frac{\partial Q_0^e}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial t} = k_0' c^2 + \frac{1}{2} k_0'' c^2 + k_z [Z] c - \{k_n' c Q_1^e\}_{(II)}, \\
\frac{\partial Q_1^e}{\partial t} &= k_p [M] c \\
\frac{\partial Q_2^e}{\partial t} &= 2k_p [M] Q_1^x + k_0'' (Q_1^x)^2 + \{2k_n' Q_1^x Q_2^e\}_{(II)}
\end{aligned} \quad (5)$$

и т. д., где $N = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^i [R_i^n]$ – концентрация макромолекул в системе,

т. е. скорости изменения моментов ММР выражаются через текущее значение первого момента распределения G_i . Это значение можно оценить исходя из уравнений (6) и (7), получаемых из соотношения (2)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial Q_1^x}{\partial t} &= \frac{\partial^3 x(s, p, t)}{\partial t \partial s \partial p} \Big|_{s=p=1} = k_p [M] (c+y) - k_0' c Q_1^x - k_0'' (c-y) Q_1^x - \\
&- k_z [Z] Q_1^x + \{k_n (c Q_2^e - Q_1^e Q_1^x)\}_{(I)} + \{k_n' [(c+y) Q_2^e + (Q_1^x)^2]\}_{(II)} = 0, \quad (6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial y}{\partial t} &= \frac{\partial^3 x(s, p, t)}{\partial t \partial p^2} \Big|_{s=p=1} = -2k_0' c y - k_0'' y (2c-y) - 2k_z [Z] y + \\
&+ \{2k_n (c Q_1^x - y Q_1^e)\}_{(I)} + \{2k_n' (c+y) Q_1^x\}_{(II)} = 0, \quad (7)
\end{aligned}$$

где $y = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=2}^i n(n-1) [R_i^n]$, а равенство нулю производных $\partial Q_1^x / \partial t$ и

$\partial y / \partial t$ следует из принципа «стационарных концентраций». Для этого перепишем уравнения (6) и (7) в следующем виде:

$$a(1+f) - b\bar{P}_n^x - vf\bar{P}_n^x + \{r(\bar{P}_w - \bar{P}_n^x)\}_{(I)} + \\ + \left\{ r' \left[(1+f)\bar{P}_w - \left(1 - \frac{\bar{Q}_1^x}{\bar{Q}_1^e}\right) \bar{P}_n^x \right] \right\}_{(II)} = 0 \quad (8)$$

$$bf + vf^2 - \left\{ r \left(\frac{\bar{Q}_1^x}{\bar{Q}_1^e} - f \right) \right\}_{(I)} - \left\{ r' \left[(1+f) \frac{\bar{Q}_1^x}{\bar{Q}_1^e} - f \right] \right\}_{(II)} = 0, \quad (9)$$

где $f = y/c$, $a = k_p [M]c$ — скорость накопления полимера, $b = \partial N / \partial t$ ($b = k_0' c^2 + k_0'' c^2/2 + k_z [Z]c$ — в случае полимеризации типа (I) и $b = k_0' c^2 + k_0'' c^2/2 + k_z [Z]c - k_n' c Q_1^e$ — при полимеризации типа (II)), $v = k_0'' c^2/2$ — скорость образования макромолекул при рекомбинации макрорадикалов, $r = k_n c Q_1^e$ и $r' = k_n' c Q_1^e$ — скорости образования центров ветвления при полимеризациях типа (I) и (II) соответственно, \bar{P}_w — средневесовая степень полимеризации полимера, \bar{P}_n^x — среднечисленная степень полимеризации распределения G_i . Пренебрегая в этих уравнениях членами с множителем Q_1^x/Q_1^e (это отношение имеет порядок c/N — малая величина в радикальной полимеризации), получим из уравнения (9), что y равно нулю, а из уравнения (8)

$$Q_1^x = c \frac{a + \{r\}_{(I)} + \{r'\}_{(II)} \bar{P}_w}{b + v + \{r\}_{(I)} + \{r'\}_{(II)}} \quad (10)$$

Подставляя Q_1^x из выражения (10) в третье уравнение системы (5), можно выразить скорость изменения второго момента ММР, а вместе с тем и скорость изменения полидисперсности ($u = \bar{P}_w / \bar{P}_n = Q_2^e N / (Q_1^e)^2$), получаемого полимера через экспериментально измеряемые величины

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln u = \frac{1}{N} \left\{ b - \frac{2}{\bar{P}_n} \left[a - \frac{a + r \bar{P}_w}{(b + v + r) \bar{P}_w} \left(a + v \frac{a + r \bar{P}_w}{b + v + r} \right) \right] \right\} \quad (11)$$

при полимеризации типа (I) и

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln u = \frac{1}{N} \left\{ b - \frac{2}{\bar{P}_n} \left[a - \frac{(a + r' \bar{P}_w)^2 (b + 2v + r')}{(b + v + r') \bar{P}_w} \right] \right\} \quad (12)$$

при полимеризации типа (II).

Таким образом, уравнения (11) и (12) полностью совпадают с соответствующими уравнениями, полученными в работе [1] в монорадикальном приближении, т. е. полирадикалы никак не влияют на ММР полимера при радикальной полимеризации до гель-точки из-за малости их концентрации по сравнению с концентрацией монорадикалов, и монорадикальное приближение, использованное в работах [1, 3, 4], вполне корректно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2772.
2. Кучанов С. И., Письмен Л. М. Высокомолек. соед., А, 1971, т. 13, № 9, с. 2035.
3. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 405.
4. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1552.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.VII.1981