

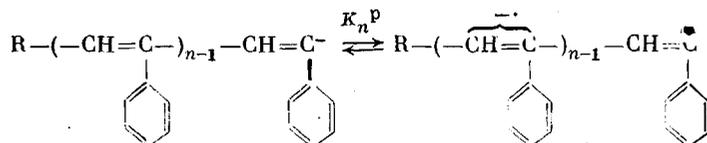
УДК 541(64+24):547.314.2

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА, НА ПРИМЕРЕ ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Кобрянский В. М., Берлин А. А.

Проведен теоретический анализ кинетической схемы анионной полимеризации производных ацетиленов. Получено уравнение, описывающее ММР полнацетиленов. Показано, что анионная полимеризация производных ацетиленов не приводит к образованию высокомолекулярных полимеров.

Известно, что ионная полимеризация производных ацетиленов приводит к образованию полимеров с низкими значениями ММ [1]. В работе [2] была предложена модель ограничения длины цепи при анионной полимеризации производных ацетиленов. Было показано, что при анионной полимеризации фенилацетиленов (ФА) ограничение длины цепи связано с переносом электрона с активного центра на цепь сопряжения



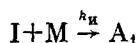
В результате этой реакции получается радикал на конце цепи и анион-радикал, делокализованный по цепи сопряжения. Образующийся в ходе изомеризации анион-радикал наблюдался методом ЭПР. Присоединение молекул ФА к активному центру протекает таким образом, что анион локализуется на атоме углерода, сопряженном с фенильным ядром. Орбиталь, на которой локализован анион, ведущий цепь, ортогональна π -электронам двойной связи конечного мономерного звена, а следовательно, и всей полиеновой цепи. Поэтому энергия стабилизации избыточного электрона в анионе, ведущем цепь, не зависит от длины макромолекулы и равна энергии E_p сродства к электрону радикала идентичной структуры. В то же время известно [3], что энергия E_{c^n} сродства к электрону полиеновой цепи, образующейся в ходе полимеризации, увеличивается с ростом ее длины. Поэтому при достижении определенной длины макромолекулы E_{c^n} может стать больше E_p и произойдет перенос электрона на полиеновую цепь. При этом процесс роста цепи прекратится.

Из предложенной модели следует, что анионная полимеризация ФА должна приводить к образованию полимеров с низкими значениями ММ и узким ММР.

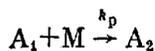
В настоящей работе проведен теоретический анализ ММР полимеров, полученных анионной полимеризацией ФА, и рассмотрена схема анионной полимеризации ФА, включающая изомеризацию активных центров и линейную гибель образующихся радикалов.

При решении кинетических уравнений учитывались следующие реакции.

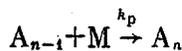
1. Иницирование



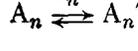
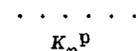
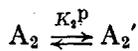
2. Рост цепи



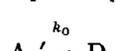
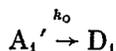
.....



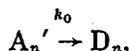
3. Изомеризация активных центров



4. Гибель радикалов



.....



где M — мономер; I — инициатор; A_1, A_2, \dots, A_n — активные центры на макромолекулах с числом мономерных звеньев от 1 до n ; A_1', A_2', \dots, A_n' — радикалы, образующиеся в ходе изомеризации активных центров на макромолекулах с числом мономерных звеньев от 1 до n ; D_1, D_2, \dots, D_n — неактивные макромолекулы с числом мономерных звеньев от 1 до n ; k_n — константа скорости иницирования; k_p — константа скорости роста цепи; $K_1^p, K_2^p, \dots, K_n^p$ — константы равновесия реакций изомеризации активных центров на макромолекулах с числом мономерных звеньев от 1 до n ; k_0 — константа скорости линейного обрыва радикалов.

Предполагалось выполнение условия стационарности для полимерных анионов A_n и анион-радикалов A_n' .

Для $n=1$

$$\frac{d([A_1] + [A_1'])}{dt} = k_n[I][M] - k_p[A_1][M] - k_0[A_1'] = 0 \quad (1)$$

Для $n=n$

$$\frac{d([A_n] + [A_n'])}{dt} = k_p[A_{n-1}][M] - k_p[A_n][M] - k_0[A_n'] = 0 \quad (2)$$

Константы скорости переноса электрона, очевидно, достаточно велики для поддержания равновесия между частицами обоих типов, т. е.

$$K_1^p = \frac{[A_1']}{[A_1]}, \quad K_n^p = \frac{[A_n']}{[A_n]}$$

Заменив в уравнениях (1) и (2) значения A_1' и A_n' на A_1 и A_n и преобразовав их, получим выражения для стационарной концентрации макромолекул в виде

$$[A_1] = \frac{k_n[I][M]}{k_p[M] + k_0 K_1^p} \quad (3)$$

$$[A_1'] = \frac{k_n[I][M]}{k_p[M] + k_0 K_1^p} \cdot K_1^p \quad (4)$$

$$[A_n] = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_0 K_n^p} [A_{n-1}] \quad (5)$$

$$[A_n'] = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_o K_n^p} [A_{n-1}] K_n^p \quad (6)$$

Обозначив в уравнениях (5) и (6) отношение констант как функцию длины цепи $\sim f(n)$

$$\frac{k_o}{k_p[M]} \cdot K_n^p = f(n), \quad (7)$$

их можно записать в виде

$$[A_n] = \frac{1}{1+f(n)} [A_{n-1}] \quad (8)$$

$$[A_n'] = \frac{1}{1+f(n)} [A_{n-1}] K_n^p \quad (9)$$

После подстановки в уравнения (8) и (9) значений $[A_{n-1}]$ через $[A_{n-2}]$ и т. д. выражения для концентраций макромолекул $[A_n]$ и $[A_n']$ как функций от n примут вид

$$[A_n] = \left(\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right) \frac{k_n[I]}{k_p} \quad (10)$$

$$[A_n'] = K_n^p \left[\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right] \frac{k_n[I]}{k_p} \quad (11)$$

Преобразовав уравнение (11) с использованием соотношения (7), получим

$$[A_n'] = f(n) \left[\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right] \frac{k_n[I][M]}{k_o} \quad (12)$$

Из уравнения (12) видно, что общее число макромолекул $\sum_1^n [A_n']$ может быть определено из выражения

$$\sum_1^n [A_n'] = \frac{k_n[I][M]}{k_o} \sum_1^n f(n) \left[\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right] \quad (13)$$

Суммирование уравнений стационарности (1) и (2) для всех значений n позволяет получить

$$\sum_1^n [A_n'] = \frac{k_n[I][M]}{k_o} \quad (14)$$

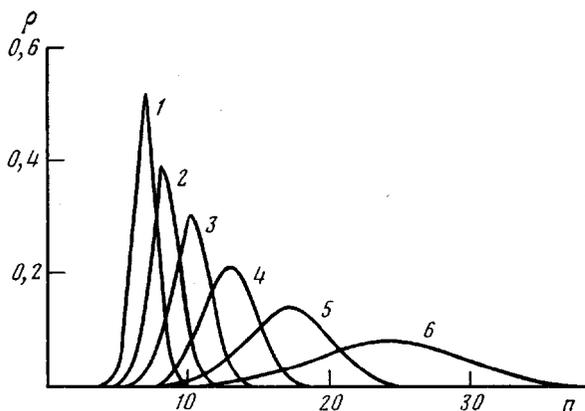
Сравнение уравнений (13) и (14) показывает, что выражение, стоящее под знаком суммы в уравнении (13), равно единице.

$$\sum_1^n f(n) \left[\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right] = 1 \quad (15)$$

Таким образом,

$$\rho(n) = f(n) \left[\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right] \quad (16)$$

является нормированной численной функцией распределения.



Функции ММР для $E_p=1,5$ эВ при $\frac{k_0}{k_p[M]} = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3), 10^{-3} (4), 10^{-4} (5) и 10^{-5} (6)

Скорость образования неактивных макромолекул $[D_n]$ может быть определена из соотношения

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_0[A_n'] = f(n) \left[\prod_{i=1}^n \frac{1}{1+f(i)} \right] k_n[I][M], \quad (17)$$

где $k_n[I][M] = w_n$ — скорость иницирования, т. е.

$$\frac{d[D_n]}{dt} = w_n \rho(n) \quad (18)$$

Поскольку в формулу (16) для численной функции распределения входит концентрация мономера, то уравнения (16) и (18) позволяют анализировать ММР только при малых глубинах превращения, когда изменением концентрации мономера можно пренебречь.

Значения констант равновесия K_n^p реакций переноса электрона для всех значений n рассчитывали по уравнению

$$K_n^p = e^{\frac{E_n^n - E_p + T\Delta S}{RT}}, \quad (19)$$

где $\Delta S = R \ln(2n)$ — изменение энтропии при переносе электрона на цепь сопряжения; E_n^n — средство к электрону макромолекулы полифе-

Значения среднечисленной, средневесовой и z -средней степени полимеризации и отношений \bar{P}_w/\bar{P}_n и \bar{P}_z/\bar{P}_w

$\frac{\bar{k}_0}{k_p[M]}$	$E_p = 1,2$ эВ					$\frac{\bar{k}_0}{k_p[M]}$	$E_p = 1,6$ эВ				
	\bar{P}_n	\bar{P}_w	\bar{P}_z	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$		\bar{P}_n	\bar{P}_w	\bar{P}_z	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$
10^3	3,0158	3,0211	3,0280	1,00174	1,00228	10^3	5,805	5,870	5,935	1,0113	1,0109
10^2	3,1396	3,1779	3,2239	1,01219	1,01448	10^2	6,675	6,757	6,837	1,0122	1,0119
10^1	3,620	3,686	3,745	1,01817	1,01612	10^1	7,845	7,953	8,059	1,014	1,013
1	3,9619	3,981	3,998	1,00465	1,00431	1	9,465	9,619	9,767	1,016	1,015
10^{-1}	4,168	4,205	4,246	1,00676	1,00971	10^{-1}	11,83	12,06	12,29	1,020	1,019
10^{-2}	4,705	4,760	4,812	1,0117	1,0109	10^{-2}	15,47	15,88	16,27	1,026	1,024
10^{-3}	5,224	5,277	5,331	1,0101	1,0102	10^{-3}	21,58	22,38	23,12	1,037	1,033
10^{-4}	5,946	6,0127	6,0783	1,0112	1,0109	10^{-4}	32,92	34,75	36,43	1,055	1,048
10^{-5}	6,861	6,947	7,030	1,0124	1,0120	10^{-5}	56,79	61,69	66,16	1,086	1,072
10^{-6}	8,0989	8,213	8,325	1,0141	1,0135	10^{-6}	114,76	130,04	143,74	1,13	1,105
10^{-7}	9,829	9,995	10,153	1,0168	1,0159	10^{-7}	274,75	326,22	371,11	1,19	1,14
10^{-8}	12,370	12,630	12,679	1,0210	1,0196	10^{-8}	755,04	929,06	1076,26	1,23	1,16

нилацетилена; E_p — сродство к электрону радикала, сопряженного с фенольным ядром; R — универсальная газовая постоянная; T — температура полимеризации, К; n — число мономерных звеньев.

Были использованы значения сродства к электрону макромолекул полифенилацетилена E_n^n , приведенные в справочнике [3] для $1 \leq n \leq 10$. Величины E_n^n для $n > 10$ получены экстраполяцией по уравнению $E_n^n = a - b/n$, где a и b — константы, определенные по известным значениям E_n^n . Экстраполяция величин E_n^n к $n \rightarrow \infty$ дала предельное значение $E_n^n = 1,73$ эВ. Энергию стабилизации аниона, ведущего цепь, оценивали по данным для близкого по структуре бензильного радикала [3] в интервале $1,20 \text{ эВ} \leq E_p \leq 1,60 \text{ эВ}$. Выбор широкого интервала значений E_p позволял моделировать различные заместители в молекуле мономера и растворителя с различной сольватирующей способностью.

На рисунке представлены зависимости ρ от n для $E_p = 1,5$ эВ при различных соотношениях $k_o/k_p [M]$. Видно, что уменьшение соотношения $k_o/k_p [M]$ приводит к росту ММ и уширению ММР. Аналогичные зависимости получены во всем выбранном интервале значений E_p . По кривым ММР были рассчитаны среднечисленная, средневесовая, z -средняя степени полимеризации и отношения \bar{P}_w/\bar{P}_n и \bar{P}_z/\bar{P}_w . Результаты расчетов приведены в таблице, из которой видно, что если энергия стабилизации аниона, ведущего цепь E_p , значительно меньше E_n^n , то во всем выбранном интервале отношений $k_o/k_p [M]$ образуются низкомолекулярные полимеры с узким ММР.

Таким образом, большие ММ при анионной полимеризации производных ацетилена можно получить только при условии, что энергия стабилизации аниона, ведущего цепь, будет больше энергии сродства к электрону образующейся полиеновой цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чаусер М. Г., Радионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. Успехи химии, 1976, т. 45, № 4, с. 695.
2. Кобрянский В. М., Каданцева А. И., Берлин А. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 666.
3. Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974.

Поступила в редакцию
19.IX.1983

ANALYSIS OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS SYNTHESIZED BY ANIONIC POLYMERIZATION OF ACETYLENE DERIVATIVES FOR PHENYLACETYLENE AS AN EXAMPLE

КОБРЯНСКИЙ В. М., БЕРЛИН А. А.

Summary

The kinetic scheme of anionic polymerization of acetylene derivatives has been theoretically analysed. The equation describing MMD of polyacetylenes was derived. The anionic polymerization of acetylene derivatives was shown not to result in formation of high-molecular polymers.