

УДК 541.(64+24):542.929

**ОБЩИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ
В ПРОЦЕССАХ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

Таганов Н. Г.

Теоретически исследовано влияние двух типов деструктивных реакций на кинетику формирования молекулярно-массового распределения при гомофазной ионной полимеризации. Получены соотношения между скоростями изменения параметров молекулярно-массового распределения полимерных продуктов и концентраций реагентов в системе, позволяющие рассчитать скорость (или константы скорости) деструктивных реакций исходя из доступных экспериментальных данных. Предлагаемый подход может применяться при исследовании процессов с произвольного вида зависимостью констант скорости отдельных реакций и концентраций реагентов от продолжительности полимеризации.

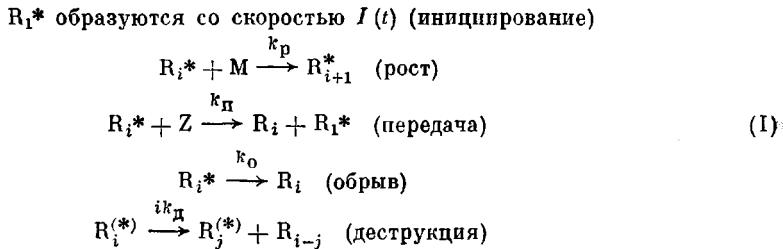
Среди реакций, сопутствующих образованию полимеров, большое значение имеют различные деструктивные процессы. Они в значительной степени влияют на среднюю длину полимерных цепей, ММР и распределение макромолекул по составу концевых групп — параметры, которые определяют основные свойства полимерных продуктов и области их промышленного применения.

В работе [1] разработан новый подход к исследованию деструкции полимеров в процессах гомофазной ионной полимеризации с единственным типом активных центров и ограниченных принципом Флори (независимость констант скорости отдельных реакций от длины цепи макромолекул). Этот подход основан на изучении кинетики формирования ММР в ходе полимеризационного процесса и предполагает наличие экспериментальных данных ММР как суммарного полимерного продукта, так и отдельно растущих макромолекул. Последние можно получить, используя методику [2], основанную на сочетании ГПХ с радиохимическим методом.

Развитый подход позволяет исследовать деструктивные реакции отдельно от инициирования, обрыва и передачи цепи и без конкретизации их механизма. Допускается также произвольного вида зависимость констант скорости реакций от степени конверсии мономера (возможна неизотермичность процесса). При этом не делается никаких ограничений на способ проведения полимеризации — это может быть как полимеризация в замкнутой системе, так и сложный полимеризационный процесс с дополнительным введением на разных его этапах в реакционную смесь мономера, инициатора или других реагентов.

Рассматривалось два варианта деструктивных реакций: не приводящих к образованию активных центров полимеризации и приводящих к образованию активного центра на одном из новых концов макромолекул, получающихся при разрыве цепи.

Деструкция без образования активных центров полимеризации. Рассмотрим следующую кинетическую схему:



Здесь R_i^* и R_i — соответственно растущая и нерастущая микромолекулы со степенью полимеризации i , M — мономер, Z — передатчик цепи (может быть мономер). Предполагается, что константы скорости всех реакций могут меняться во времени. Под k_o в общем случае понимается сумма собственно константы скорости мономолекулярного обрыва и произведения бимолекулярных констант скорости обрыва цепи на различных реагентах на концентрации соответствующих реагентов. Передача цепи также может рассматриваться как результирующая стадия передачи цепи по различным механизмам. Бимолекулярной может быть и деструкция цепи, тогда под k_d будет пониматься произведение константы скорости взаимодействия звена цепи с деструктирующим реагентом на его концентрацию, т. е. схема (I) может описывать весьма широкий круг реальных полимеризационных процессов.

Система дифференциальных кинетических уравнений для растущих и нерастущих макромолекул, соответствующая схеме (I), будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial [R_i^*]}{\partial t} &= k_p [M] ([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - (k_o + k_n [Z]) [R_i^*] - k_d [R_i^*] + \\ &+ k_d \sum_{j=i+1}^{\infty} [R_j^*] + \delta_{i,1} (I(t) + k_n [Z] c) \\ \frac{\partial [R_i]}{\partial t} &= (k_o + k_n [Z]) [R_i^*] - k_d [R_i] + k_d \sum_{j=i+1}^{\infty} (2 [R_j] + [R_j^*]), \end{aligned} \quad (1)$$

где $i = 1, 2, 3, \dots$; $c = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^*]$ — концентрация активных центров полимеризации; $\delta_{i,1}$ — символ Кронекера.

Из уравнений (1), умножая каждое из них на s^i и суммируя их по i , можно получить следующие уравнения для производящих функций [3] распределений растущих макромолекул и суммарного полимерного продукта по степеням полимеризации

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= k_p [M] (s-1)x - (k_o + k_n [Z]) x - k_d s \frac{\partial x}{\partial s} + k_d \frac{cs - x}{1-s} + \\ &+ s(I(t) + k_n [Z] c) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = k_p [M] (s-1)x - k_d s \frac{\partial y}{\partial s} + 2k_d \frac{sN - y}{1-s} + s(I(t) + k_n [Z] c),$$

где $x = x(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i [R_i^*]$ и $y = y(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i ([R_i^*] + [R_i])$ — соответствующие производящие функции; $N = \sum_{i=1}^{\infty} ([R_i^*] + [R_i])$ — концентрация макромолекул в системе.

Умножая уравнения (2) на $(s-1)$, дифференцируя их 1, 2 и 3 раза по s , полагая $s=1$ и пренебрегая членами, отношение которых к остальным порядка $1/\bar{P}_n$ (\bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации), получим уравнения для моментов ММР растущих макромолекул

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_0^x}{\partial t} &\equiv \frac{\partial c}{\partial t} = I(t) - k_0 c \\ \frac{\partial Q_1^x}{\partial t} &= k_p [M] c - (k_o + k_n [Z]) Q_1^x - \frac{1}{2} k_d Q_2^x \\ \frac{\partial Q_2^x}{\partial t} &= 2k_p [M] Q_1^x - (k_o + k_n [Z]) Q_2^x - \frac{2}{3} k_d Q_3^x \end{aligned} \quad (3)$$

и моментов ММР суммарного полимерного продукта

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q_0}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial t} = I(t) + k_p [M] c + k_d Q_1 \\ \frac{\partial Q_1}{\partial t} &= k_p [M] c \\ \frac{\partial Q_2}{\partial t} &= 2k_p [M] Q_1^x - \frac{1}{3} k_d Q_3,\end{aligned}\quad (4)$$

где Q_n^x и Q_n — n -е моменты ММР растущих макромолекул и суммарного полимерного продукта соответственно.

Далее, поскольку значения моментов Q_0 , Q_1 и Q_2 определяют индекс полидисперсности полимера

$$u = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{Q_1 Q_0}{Q_1^2} \quad (5)$$

(\bar{P}_w — средневесовая степень полимеризации), из уравнений (4) можно получить выражение для скорости изменения u в ходе полимеризации

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{2k_p [M] c}{Q_1} \left(\frac{\bar{P}_n^x}{\bar{P}_n} - u \right) + \frac{u}{N} \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{1}{3} k_d u \bar{P}_z, \quad (6)$$

где \bar{P}_n^x и \bar{P}_n ($n=w, w, z$) — соответствующие средние степени полимеризации растущих макромолекул и суммарного полимерного продукта; производная $\partial N / \partial t$ описывает рост концентрации макромолекул как за счет реакций инициирования и передачи цепи, так и за счет деструкции.

Уравнение (6) можно использовать для определения k_d исходя из экспериментальных данных. Действительно, подставляя в него экспериментальные значения $\partial u / \partial t$, $\partial N / \partial t$, k_p (k_p определяется как скорость полимеризации, деленная на концентрации мономера и активных центров), средних степеней полимеризации и концентраций реагентов для какого-то определенного момента времени, получим алгебраическое уравнение относительно значения k_d в этот момент времени.

Более удобный для практического применения вид имеет выражение

$$\frac{\partial \ln u}{\partial Q_1} = \frac{2}{Q_1} \left(\frac{\bar{P}_n^x}{\bar{P}_w} - 1 \right) + \frac{\partial \ln N}{\partial Q_1} - \frac{\bar{P}_z}{3Q_1} w \quad (7)$$

(здесь $w = k_d Q_1 / k_p [M] c$ — относительная, отнесенная к скорости полимеризации скорость деструкции), которое получается из уравнения (6) при замене дифференцирования по t на дифференцирование по концентрации заполимеризованного мономера и некоторых преобразований. Для определения относительной скорости деструкции на любой стадии процесса по уравнению (7) достаточно экспериментальных данных \bar{P}_n , \bar{P}_w и \bar{P}_z суммарного полимерного продукта и \bar{P}_n^x растущих макромолекул. Мгновенное значение k_d при этом определяется как произведение w на скорость полимеризации, отнесенное к концентрации заполимеризованного мономера.

Соотношения, аналогичные выражению (7), можно получить из уравнений (3) для относительных скоростей изменения среднечисленной степени полимеризации растущих макромолекул и их индекса полидисперсности

$$c \frac{\partial \bar{P}_n^x}{\partial Q_1} = 1 - \bar{P}_n^x \frac{\partial N}{\partial Q_1} - \bar{P}_n^x \left(\frac{c \bar{P}_w^x}{2Q_1} - 1 \right) w \quad (8)$$

$$c \frac{\partial \ln u^x}{\partial Q_1} = 2 \left(\frac{1}{\bar{P}_w^x} - \frac{1}{\bar{P}_n^x} \right) + \frac{\partial N}{\partial Q_1} - \left[1 - \frac{c}{Q_1} \left(\bar{P}_w^x - \frac{2}{3} \bar{P}_z^x \right) \right] w, \quad (9)$$

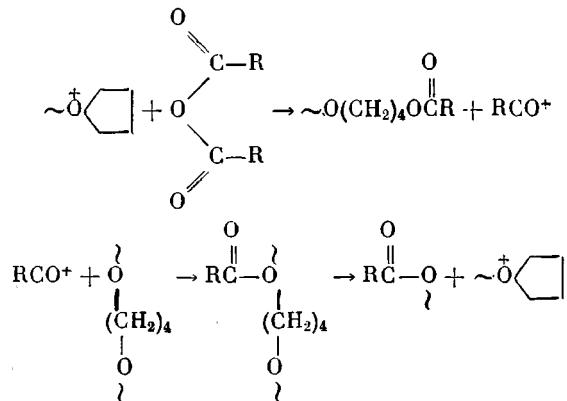
где $w^* = Q_2^* c / (Q_1^*)^2$ — индекс полидисперсности растущих макромолекул. Применение этих соотношений требует дополнительной по сравнению с уравнением (7) экспериментальной информации: кинетики изменения средневесовой и z -средней степеней полимеризации растущих макромолекул.

Сравнение мгновенных значений w , полученных по уравнениям (7) — (9), с одной стороны, позволяет увеличить точность расчета, а с другой — может служить критерием достоверности предположения о протекании в системе реакции деструкции: при значительном различии значений w , определяемых из разных данных, следует искать другие пути описания молекулярно-массовых закономерностей полимеризационного процесса.

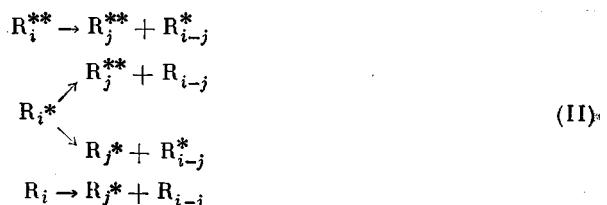
Заметим, что в уравнения (7) — (9) не входят в явном виде ни скорость инициирования, ни константы скорости роста, обрыва и передачи цепи, т. е. при определении скорости деструкции нет необходимости делать какие-либо предположения о механизме этих реакций.

Суммарные скорости инициирования и передачи цепи, а также обрыва и передачи могут быть рассчитаны с помощью первых уравнений систем (3) и (4). При этом используются экспериментальные данные по кинетике изменения концентрации активных центров и среднечисленной степени полимеризации суммарного полимерного продукта ($N = Q_t / \bar{P}_n$). Кинетика изменения \bar{P}_w и средних степеней полимеризации более высоких порядков не дают дополнительной информации об этих стадиях и могут использоваться только для увеличения точности расчетов. Раздельное определение скоростей инициирования, обрыва и передачи цепи из данных ММР в общем случае невозможно.

Деструкция с образованием активного центра полимеризации. Другой вид деструкции цепей, имеющий, например, место при катионной полимеризации ТГФ в присутствии добавок алифатических ангидридов [4], может приводить к образованию нового активного центра полимеризации. Это происходит в результате атаки ацилиевым катионом (продуктом обрыва цепи ангидридом) промежуточного звена макромолекулы по схеме:



При взаимодействии ацилиевого катиона с растущей макромолекулой может образоваться макромолекула, имеющая два активных центра полимеризации одновременно (аналогичная ситуация возникает и при передаче цепи на полимер с разрывом [5]). Поэтому последнее стехиометрическое соотношение схемы (I) в этом случае трансформируется в следующий ряд соотношений, учитывающих наличие в системе трех типов макромолекул: дикатионов — R^{**} , катионов R^* и нерастущих макромолекул — R



Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения распределений по степеням полимеризации трех типов макромолекул при одновременном протекании реакций зарождения (в том числе за счет реинициирования, обусловленного взаимодействием ацилиевого катиона с мономером), роста, обрыва и передачи цепи, а также реакций (II), будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial [R_i^{**}]}{\partial t} &= 2k_p[M]([R_{i-1}^{**}] - [R_i^{**}]) - 2(k_o + k_n[Z])[R_i^{**}] - \\ &\quad - k_d i [R_i^{**}] + k_d \sum_{j=i+1}^{\infty} \left([R_j^{**}] + \frac{1}{2} [R_j^*] \right) \\ \frac{\partial [R_i^*]}{\partial t} &= k_p[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - (k_o + k_n[Z])([R_i^*] - 2[R_i^{**}]) - \quad (10) \\ &\quad - k_d i [R_i^*] + k_d \sum_{j=i+1}^{\infty} ([R_j^{**}] + [R_j^*] + [R_j]) + \delta_{i,1}(I(t) + k_n[Z]c) \\ \frac{\partial [R_i]}{\partial t} &= (k_o + k_n[Z])[R_i^*] - k_d i [R_i] + k_d \sum_{j=i+1}^{\infty} \left([R_j] + \frac{1}{2} [R_j^*] \right), \end{aligned}$$

где k_d — произведение бимолекулярной константы скорости деструкции на текущее значение концентрации ацилиевого катиона, а остальные обозначения те же, что и в уравнениях (1).

Несмотря на более сложный вид этих уравнений по сравнению с системой (1), и здесь могут быть получены достаточно простые соотношения, позволяющие расчет скорости деструкции исходя из доступных экспериментальных данных. Чтобы это сделать, перейдем от описания распределения макромолекул по степеням полимеризации и числу активных центров тремя парциальными ММР (R_i^{**} , R_i^* и R_i) к его описанию двумя функциями: ММР суммарного полимерного продукта H_i и ММР «живых» цепей G_i

$$[G_i] = 2[R_i^*] + [R_i] \quad (11)$$

В это распределение каждая макромолекула входит со статистическим весом, равным числу активных центров.

Суммируя уравнения системы (10) с одинаковыми индексами i , получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial [H_i]}{\partial t} &= k_p[M]([G_{i-1}] - [G_i]) - k_d i [H_i] + 2k_d \sum_{j=i+1}^{\infty} [H_j] + \\ &\quad + \delta_{i,1}(I(t) + k_n[Z]c), \quad (12) \end{aligned}$$

т. е. скорость изменения ММР суммарного полимерного продукта зависит только от распределений H_i и G_i . Заметим, что распределение G_i в этом случае совпадает с ММР «живых» макромолекул, определяемым по методике [2]¹.

Из системы (12) можно получить уравнение в частных производных относительно производящей функции ММР суммарного полимерного продукта

$$\frac{\partial h}{\partial t} = k_p[M](s-1)g - k_d s \frac{\partial h}{\partial s} + 2k_d \frac{sN-h}{1-s} + s(I(t) + k_n[Z]c), \quad (13)$$

¹ ММР растущих макромолекул по этой методике рассчитываются из радиометрической гель-хроматограммы пробы реакционной смеси после обрыва полимеризации специально подобранным реагентом, содержащим изотоп ^{14}C и образующим химическую связь с растущими концами макромолекул. При этом макромолекулы, имеющие два активных центра полимеризации, а следовательно, и две концевые меченные группы после обрыва реакции, дают вдвое больший вклад в регистрируемый сигнал, чем макромолекулы с одним активным центром, а нерастущие макромолекулы вообще не будут детектироваться.

где $h = h(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i [H_i]$ и $g = g(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i [G_i]$ — соответствующие производящие функции.

Сравнивая выражение (13) со вторым уравнением системы (2), можно заметить, что их вид полностью совпадает. Различие состоит лишь в том, что в соотношении (13) под распределением «живых» макромолекул понимается сумма распределений катионов и дикатионов вида (11). Следовательно, кинетика изменения в ходе реакции индекса полидисперсности суммарного полимерного продукта при деструкции с образованием активных центров полимеризации, как и в случае, рассмотренном выше, будет описываться уравнением (7). Только под \bar{P}_n^x в данном случае следует понимать среднечисленную степень полимеризации, рассчитанную для распределения G_i .

Соотношения, аналогичные соотношениям (8) и (9), при деструкции с образованием активных центров полимеризации получить не удается. Это связано с тем, что кинетика изменения распределения G_i обусловлена взаимным соотношением распределений трех типов продуктов: G_i , H_i и R_i^{**} , а одновременное определение характеристик их ММР выходит за рамки возможностей современных экспериментальных методов.

В заключение отметим, что подход к исследованию деструктивных реакций, основанный на измерении в ходе процесса молекулярно-массовых характеристик полимера и использовании соотношений (7)–(9), весьма универсален и может применяться при изучении широкого круга полимеризационных процессов. Уравнение (7), описывающее скорость изменения индекса полидисперсности полимера, может быть использовано для расчета скорости деструкции и после установления в системе экспоненциального ММР, которое, как известно [6], может иметь место и на ранних стадиях процесса. Существенным преимуществом данного подхода является также то, что он позволяет исследовать деструктивные реакции, не вдаваясь в другие детали полимеризационного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов Н. Г. Дис... докт. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985. С. 72.
2. Таганов Н. Г., Климов А. П., Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Исагулянц Г. В., Энтегис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1607.
3. Феллер Б. Введение в теорию вероятности и ее приложения. Т. 1. М., 1964. С. 270.
4. Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Наркевич Л. Д., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 2. С. 365.
5. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтегис С. Г. // Хим. физика. 1982. № 5. С. 664.
6. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.–Л., 1965. С. 247.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1985

GENERAL APPROACH TO THE STUDY OF DEGRADATION OF POLYMERS IN THE COURSE OF IONIC POLYMERIZATION FROM THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION DATA

Taganov N. G.

Summary

The influence of two types of degradation reactions on kinetics of MMD formation in the course of homophase ionic polymerization has been theoretically studied. The relations between the rates of the change of parameters of MMD of polymer products and concentrations of reactants in the system have been derived permitting to calculate the rates of (or rate constants) of degradation reactions from available experimental data. The proposed approach can be used for processes having any type of the dependence of rate constants of particular reactions and reactants concentrations on duration of polymerization.