

УДК 541(64+24):542.61

**РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРОВ ПРИ БЕЗОБРЫВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНИЦИATORАХ В УСЛОВИЯХ
ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА РАСТВОРИТЕЛЬ**

Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А., Золотарев В. Л.

Рассчитаны форма ММР, средние степени полимеризации \bar{P}_n , \bar{P}_w , \bar{P}_z суммарного полимера, а также отдельно первичной (образовавшейся на исходном инициаторе) и вторичной (возникшей в результате передачи цепи) фракций для случая безобрывной полимеризации с передачей цепи на растворитель при применении полифункциональных инициаторов. Определены зависимости указанных характеристик от степени функциональности исходного инициатора и интенсивности передачи цепи. Оценены пределы целесообразности применения полифункциональных инициаторов в реальных технологических процессах синтеза высокомолекулярных полимеров.

До недавнего времени как экспериментальные, так и теоретические исследования ММР полимеров, образующихся при анионной полимеризации, проводили преимущественно с точки зрения синтеза монодисперсных полимеров, т. е. при учете лишь актов инициирования и роста цепи [1]. Однако по мере промышленного освоения этих процессов выявилась необходимость более глубокого изучения реакций передачи цепи, которые, как оказалось, являются не только неизбежными спутниками ряда технологических процессов, но и эффективным средством регулирования средних значений ММ и ММР полимеров, т. е. в конечном счете их технологических свойств. В ряде расчетных работ [2–4] рассматривали влияние передачи цепи на растворитель — одной из наиболее важных побочных реакций в анионной полимеризации углеводородных мономеров. К сожалению, в большинстве работ рассчитаны только средние значения ММ. Кроме того, расчеты выполнены только для монофункциональных (т. е. имеющих один активный центр) инициаторов. В то же время на практике весьма распространены бифункциональные инициаторы, особенно для натрия и других щелочных металлов. Применяются и полифункциональные инициаторы с большим числом активных центров для синтеза звездообразных полимеров, причем не только в качестве моделей для лабораторных исследований, но и для регулирования технологических свойств промышленных полимеров [5, 6].

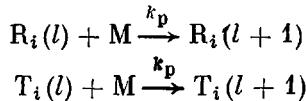
Значительный практический интерес представляет и такая задача: может ли применение полифункциональных (разветвленных) инициаторов компенсировать влияние передачи цепи на растворитель, т. е. обеспечить получение полимеров с необходимыми ММ там, где монофункциональные инициаторы не дают хороших результатов. Существенно отметить, что опубликованные в литературе результаты [2–4] сравнительно легко поддаются обобщению на случай би- и полифункциональных инициаторов лишь для среднечисленных значений ММ, тогда как физико-химические, реологические и другие свойства реальных полимеров зачастую значительно лучше коррелируют со средневесовыми и даже z -средними ММ.

В данной работе проведено изучение влияния степени функциональности инициатора на средние степени полимеризации (СП), ММР и некоторые другие характеристики полимеров с целью получения ответов

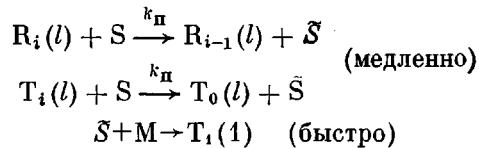
на ряд вопросов, существенных для практической реализации процессов анионной полимеризации, в частности выявления границ применимости и возможных преимуществ использования полифункциональных инициаторов в процессах с передачей цепи на растворитель.

В основу расчетов положена обобщенная на случай полифункциональных инициаторов кинетическая схема, предложенная в работе [3], в которой предполагается двустадийность актов передачи цепи (относительно медленная реакция с растворителем и быстрое реинициирование).

Рост цепи



Передача цепи на растворитель



Инициирование на исходном инициаторе предполагается мгновенным ($k_n \gg k_p$). Принимается также, что все растущие активные центры имеют одинаковую реакционную способность.

Согласно принятой схеме, различают два типа макромолекул: первичные ($R_i(l)$), выросшие на исходном инициаторе, и вторичные ($T_i(l)$), образовавшиеся в результате актов передачи цепи; l — длина (число мономерных звеньев) макромолекулы. Индекс i обозначает число активных центров макромолекулы. Очевидно, для растущих первичных цепей $1 \leq i \leq m$ (m — функциональность инициатора), для растущих вторичных $i=1$. Индекс $i=0$ относится к «мертвым» цепям. Первичные макромолекулы, как следует из схемы их образования, разветвлены (при $m > 2$), а вторичные линейны.

Система уравнений, описывающая зависимость от времени концентраций первичных [$R_i(l, t)$] и вторичных [$T_i(l, t)$] макромолекул длины l и мономера [M], отвечающая приведенной выше кинетической схеме, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[R_i(l, t)]}{dt} &= ik_p[M]\{[R_i(l-1)] - [R_i(l)]\} - \\ &- k_n[S]\{i[R_i(l)] - (i+1)[R_{i+1}(l)]\} \\ \frac{d[T_i(l, t)]}{dt} &= k_p[M]\{[T_i(l-1)] - [T_i(l)]\} - k_n[S][T_i] + \\ &+ k_n[S]\left\{\sum_{l=1}^{\infty}\left([T_i] + \sum_{i=1}^m i[R_i]\right)\right\}\delta_{i,i} \\ \frac{d[T_0(l, t)]}{dt} &= k_n[S][T_i] \\ \frac{d[M]}{dt} &= -(k_p[M] + k_n[S]) \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ [T_i(l)] + \sum_{i=1}^m i[R_i(l)] \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

Начальные условия $[M(0)] = [M]_0$; $[R_i(l, 0)] = \frac{[N]_0}{m} \delta_{i,m} \delta_{l,1}$; $[T_i(l, 0)] = 0$.

Здесь $\delta_{i,m}$ — δ -символ Кронекера; $\delta_{i,m}=0$ при $i \neq m$ и $\delta_{i,m}=1$ при $i=m$; $[N]_0$ и $[M]_0$ — начальные концентрации активных центров и мономера в системе. Так как обрыв кинетической цепи отсутствует, число активных

центров в системе постоянно, т. е. выполняется соотношение

$$\sum_{l=1}^{\infty} \left\{ [T_l] + \sum_{i=1}^m i[R_i] \right\} = [N]_0$$

Для расчета $[R_i]$ и $[T_i]$ удобно в системе (1) от временной зависимости перейти к зависимости $[R_i]$ и $[T_i]$ от конверсии мономера: $u=1-[M]/[M]_0$, которая, как следует из последнего уравнения системы (1), меняется со временем по закону

$$u(t) = (1+\alpha)[1 - \exp(-k_p[N]_0 t)],$$

где $\alpha = \frac{k_a[S]}{k_p[M]} \ll 1$; $[S]$ – концентрация растворителя в системе. Далее,

так как средняя СП полимерной молекулы, образующейся в процессе анионной полимеризации, много больше единицы, от дискретного изменения l можно перейти к непрерывному, заменяя в системе (1) разности типа $[R_i(l)] - [R_i(l-1)]$ на $\delta[R_i]/\delta l$, а δ -символ Кронекера в начальном условии – на обобщенную δ -функцию.

Введем обозначения

$$\beta = [M]_0/[N]_0 \gg 1, \quad \gamma = \alpha\beta, \quad x = l/\beta$$

$$r_i = \frac{m\beta}{[N]_0} [R_i], \quad y_i = \frac{m\beta}{[N]_0} [T_i]$$

Система (1) в новых обозначениях с учетом сказанного выше примет вид

$$\begin{aligned} (1-u+\alpha) \frac{\partial r_i}{\partial u} &= -i(1-u) \frac{\partial r_i}{\partial x} - i\gamma r_i + (i+1)\gamma r_{i+1} \\ (1-u+\alpha) \frac{\partial y_i}{\partial u} &= -(1-u) \frac{\partial y_i}{\partial x} + m\gamma\delta(x) - \gamma r_i \\ (1-u+\alpha) \frac{\partial y_0}{\partial u} &= \gamma y_1 \end{aligned} \quad (2)$$

Начальные условия для r_i и y_i :

$$r_i(x, u=0) = \delta_{i,m}\delta(x), \quad y_i(x, u=0) = 0$$

Решение системы (2) получено с помощью преобразования Лапласа по x .

Для изображений функций r_i ($Z_i = \int_0^\infty e^{-px} r_i(x) dx$) и y_i ($Y_i = \int_0^\infty e^{-px} y_i(x) dx$) получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} Z_i &= C_m^i e^{-ipu} (1-u)^{1-i} [f(u)]^{m-i} \\ Y_i &= m\gamma \int_0^u e^{-p(u-v)} \left(\frac{1-u}{1-v} \right)^i \frac{dv}{1-v+\alpha} \\ Y_0 &= \gamma \int_0^u \frac{Y_1(v) dv}{1-v+\alpha}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{где } C_m^i = \frac{m!}{i!(m-i)!}, \quad f(u) = \gamma \int_0^u e^{-pv} (1-v)^{i-1} dv.$$

Для расчета ММР необходимо вычисление обратного преобразования Лапласа, для расчета средних значений СП достаточно вычислить Z_i , Y_i

и их производные в точке $p=0$. Так, например, моменты ММР первичной фракции $\mu_k = \sum_{i=0}^m \int x^k r_i(x) dx$, через которые выражаются среднечисленная $L_n = \mu_1 / \mu_0$, средневесовая $L_w = \mu_2 / \mu_1$ и z -средняя $L_z = \mu_3 / \mu_2$ СП первичных цепей, связаны с Z_i соотношением

$$\mu_k = \sum_{i=0}^m (-1)^k \frac{\partial^k Z_i}{\partial p^k} \Big|_{p=0}$$

Аналогичное соотношение имеет место для моментов ММР вторичной фракции и Y_i .

Приведем выражения для средних СП полимера в целом, а также его первичной и вторичной фракций в конце процесса полимеризации ($u=1$). Средние СП всего полимера составят

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \beta \frac{m}{1 - m\gamma \ln \alpha} \\ \bar{P}_w &= \beta \frac{\gamma + m}{(\gamma + 1)^2} \\ \bar{P}_z &= \beta \frac{2\gamma^2 + (m^2 + 3m)\gamma + 2m^2}{(\gamma + 1)(\gamma + 2)(\gamma + m)} \end{aligned} \quad (4)$$

Для средних СП первичных цепей получено

$$\begin{aligned} \bar{L}_n &= \beta \frac{m}{\gamma + 1} \\ \bar{L}_w &= \beta \frac{(m+1)\gamma + 2m}{(\gamma + 1)(\gamma + 2)} \\ \bar{L}_z &= \beta \frac{\gamma^2(m+1)(m+2) + \gamma(m+2)(5m-1) + 6m^2}{(\gamma + 1)(\gamma + 3)[(m+1)\gamma + 2m]} \end{aligned} \quad (5)$$

Наконец, СП вторичной фракции составят

$$\begin{aligned} \bar{F}_n &= -\frac{\beta}{(\gamma + 1) \ln \alpha} \\ \bar{F}_w &= \frac{\beta}{\gamma + 2} \\ \bar{F}_z &= \frac{2\beta}{\gamma + 3} \end{aligned} \quad (6)$$

Для монофункционального инициатора ($m=1$) выражения для \bar{P}_n и \bar{P}_w переходят в опубликованные ранее [3]; выражение для \bar{P}_z

$$\bar{P}_z(u=1) = \frac{2\beta}{(\gamma + 2)}$$

в литературе не приводилось.

Средние степени полимеризации для бифункционального инициатора

Полимер	Степень полимеризации		
	численная	весовая	z -средняя
Суммарный	$\frac{2\beta}{1 - 2\gamma \ln \alpha}$	$\frac{\beta(\gamma + 2)}{(\gamma + 1)^2}$	$\frac{2\beta(\gamma + 4)}{(\gamma + 2)^2}$
Первичный	$\frac{2\beta}{\gamma + 1}$	$\frac{\beta(3\gamma + 4)}{(\gamma + 1)(\gamma + 2)}$	$\frac{12\beta(\gamma + 2)}{(\gamma + 3)(3\gamma + 4)}$

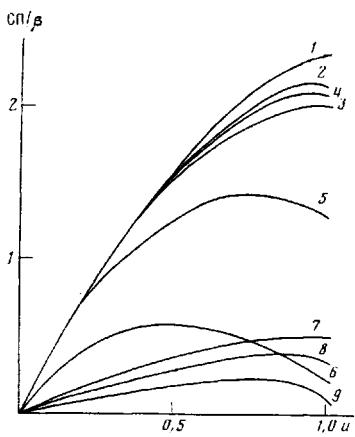


Рис. 1

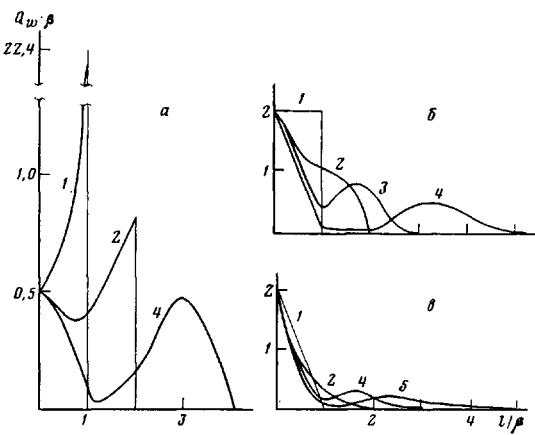


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость СП полимеров от конверсии ($\gamma=1$, $m=4$): 1–3 – СП первично-го полимера (L_z , L_w и L_n соответственно); 4–6 – СП суммарного полимера (\bar{P}_z , \bar{P}_w и \bar{P}_n); 7–9 – СП вторичной фракции (F_z , F_w и F_n)

Рис. 2. ММР полимера при различных функциональностях инициатора $\gamma=0,5$ (а), 1 (б) и 2 (в); $m=1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 6 (5). Q_w – вес. доля цепей длины $x=l/\beta$. ММР вторичного полимера практически совпадает с участком $0 < x < 1$ кривых 4 (а) и 5 (б, в)

В таблице приведены выражения для СП суммарного и первичного полимеров для наиболее распространенного частного случая – бифункционального инициатора (очевидно, что характеристики вторичного полимера не зависят от степени разветвленности инициатора).

Определен вид зависимости средних СП от конверсии. СП первичного полимера возрастают почти линейно с конверсией вплоть до высоких степеней превращения, в то время как СП вторичной фракции и суммарного полимера проходят через максимум. Полученные аналитические выражения из-за громоздкости не приводятся. Примеры конверсионных зависимостей СП показаны на рис. 1.

Форма кривых ММР образующегося полимера определяется наложением ММР первичной и вторичной фракций. Соотношение между этими фракциями (по массе) не зависит от степени функциональности инициатора, а определяется только относительной интенсивностью передачи цепи (параметром γ) и дается выражением

$$\frac{W_{\text{перв}}}{W_{\text{перв}}+W_{\text{втор}}} = \frac{1-(1-u)^{\gamma+1}}{u(\gamma+1)}$$

Изменение степени функциональности инициатора при постоянном γ будет вызывать смещение кривой первичного полимера в сторону более высоких значений СП, тогда как распределение вторичного полимера, естественно, не зависит от m . В результате общее ММР приобретает четко выраженную бимодальность. Примеры кривых весового ММР приведены на рис. 2.

Зависимость средних СП \bar{P}_n и \bar{P}_w в конце процесса от функциональности инициатора при различной интенсивности передачи цепи представлена на рис. 3. Видно, что уже при весьма умеренной передаче цепи значения \bar{P}_n резко уменьшаются и почти не зависят от степени функциональности, в то время как значения \bar{P}_w поддаются регулированию в значительно большем диапазоне. Рис. 3 позволяет наметить пределы целесообразности применения полифункциональных инициаторов. При степени разветвления $m=4-6$, сравнительно легко достижимой в реальных условиях, можно надеяться получить полимер с приемлемыми свойствами, оцениваемыми по условию $P_w \geq \beta$ (т. е. СП не меньше ожидаемой при отсутствии передачи цепи для монофункционального инициатора), при значении параметра передачи цепи $\gamma \leq 1$ (что для типичного случая $\beta \approx 2000$ соответст-

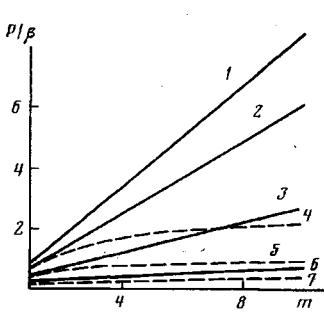


Рис. 3

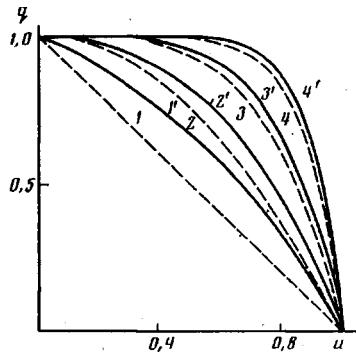


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость средних СП суммарного полимера от функциональности инициатора. Сплошные линии относятся к \bar{P}_w , штриховые – к \bar{P}_n . $\gamma=0,1$ (1, 5); 0,3 (2, 7); 1 (3); 0,03 (4) и 0,6 (6)

Рис. 4. Доля первичных цепей, имеющих хотя бы один активный центр. Сплошные линии – q_w (вес. доля), штриховые – q_n . $\gamma=1$; $m=1$ (1, 1'); 2 (2, 2'); 4 (3, 3'); и 8 (4, 4')

вует $\alpha \leq 5 \cdot 10^{-4}$). При более интенсивной передаче ожидать заметного эффекта от изменения степени функциональности инициатора не следует.

На рис. 4 представлены результаты расчета еще одной характеристики, имеющей существенное практическое значение – численной q_n и весовой q_w доли первичных макромолекул, сохраняющих хотя бы один активный центр.

$$q_n = \frac{\sum_{i=1}^m \int_0^\infty r_i(x) dx}{\sum_{i=0}^m \int_0^\infty r_i(x) dx} = 1 - [1 - (1-u)^\gamma]^m \quad (7)$$

$$q_w = \frac{\sum_{i=1}^m \int_0^\infty x r_i(x) dx}{\sum_{i=0}^m \int_0^\infty x r_i(x) dx} = 1 - [1 - (1-u)^\gamma]^m \left[1 - \frac{(\gamma+1)u(1-u)^\gamma}{1 - (1-u)^{\gamma+1}} \right]$$

Эти данные свидетельствуют о еще одном преимуществе полифункциональных инициаторов (в указанных выше пределах изменения γ).

Из рис. 4 и формул (7) видно, что при $\gamma=1$ и степени разветвления $m=4-6$ вплоть до конверсий 80–90% активные центры сохраняются более чем у 90% первичных макромолекул по сравнению с 20–40% для моно- и бифункциональных инициаторов, что создает более благоприятные условия для введения концевых функциональных групп и других реакций модификации, чем при использовании моно- или бифункциональных инициаторов.

Таким образом, в работе не только получены молекулярно-массовые характеристики полимеров, образующихся под действием полифункциональных инициаторов, но и выявлены возможные области применения и потенциальные преимущества этих инициаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1974. 668 с.
- Лившиц И. А., Подольский Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 140.
- Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.

4. Шаманин В. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1982. 24 с.
5. Vywater S. // Advances Polymer Sci. 1979. V. 30. P. 89.
6. Динер Е. З., Забористов В. Н., Ряховский В. С., Кроль В. А. // Каучук и резина. 1983. № 6. С. 7.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22.VIII.1985

CALCULATION OF MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS
OF POLYMERS FOR NONTERMINATED POLYMERIZATION
ON POLYFUNCTIONAL INITIATORS IN CONDITIONS
OF CHAIN TRANSFER TO A SOLVENT

Litvinenko G. I., Arest-Yakubovich A. A., Zolotarev V. L.

S u m m a r y

The shape of the MMD function, the average degrees of polymerization \bar{P}_n , \bar{P}_w , \bar{P}_z of polymer product and of «primary» (formed on the initial initiator) and «secondary» (formed as a result of chain transfer) fractions have been calculated for the case of nonterminated polymerization on polyfunctional initiators accompanied by chain transfer to a solvent. The dependences of these parameters on the degree of functionality of the initial initiator and intensity of chain transfer were determined. The limits of expedient application of polyfunctional initiators in particular technological processes were evaluated.