

УДК 541.64:542.921

**ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ  
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТ ВРЕМЕНИ.  
МОДЕЛЬ С КВАДРАТИЧНЫМ ОБРЫВОМ**

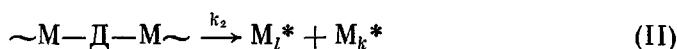
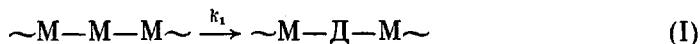
Папков В. С., Ильина М. Н., Слонимский Г. Л.

Рассмотрена модель деполимеризации с квадратичным обрывом кинетических цепей при инициировании процесса распадом дефектных групп в макромолекуле, возникающих в процессе разложения полимера. Предложен ряд простых соотношений для определения кинетических параметров такого процесса с использованием значения скорости деполимеризации в точке максимума.

Теоретически рассмотрен ряд процессов деструкции полимеров, в которых скорость деструкции проходит через максимум [1–4]. В работе [5] показано, что максимум на зависимости скорости деструкции от времени должен наблюдаться также в том случае, когда в процессе деструкции в макромолекуле возникают дефектные группы или связи, распад которых инициирует деполимеризацию всей макромолекулы (линейный обрыв кинетической цепи). Выведенные уравнения оказались также пригодными для описания кинетики деструкции с разрывом макромолекул по закону случая, приводящим как к фрагментации полимерной цепи, так и к деполимеризации. В настоящей работе проанализирована модель деполимеризации, которая инициируется также распадом возникающих в ее процессе дефектных групп, но в которой обрыв кинетической цепи происходит при взаимодействии двух активных центров деполимеризации (квадратичный обрыв).

Схематично процесс может быть представлен следующим образом.

Двухступенчатое инициирование



Деполимеризация



Обрыв



Здесь  $-M-$  означает повторяющееся (мономерное) звено полимера;  $M$  — молекула мономера;  $M_l^*, M_k^*, M_{l-1}^*$  — фрагменты полимерной цепи с активным концевым центром деполимеризации. Подстрочные индексы обозначают степень полимеризации. Природа активного центра может быть любой. Предполагается, что дефектная группа  $D$  может возникать в любом месте макромолекулы вследствие термического превращения повторяющихся звеньев, их окисления и т. п. В принципе, образование дефектной группы можно рассматривать как возникновение слабой связи в макромолекуле. Можно представить два типа рекомбинации активных центров: с образованием бездефектной цепи, как показано на схеме (IV) и с повторным образованием дефектной группы или слабой связи, которые вновь могут участвовать в инициировании. Гипотетически второй вариант воз-

можен при диссоциации связи с образованием ионных центров деполимеризации. Оба этих случая рассмотрены ниже.

Введем следующие обозначения. Обозначим через  $N$  число повторяющихся звеньев, а через  $A$  число дефектных групп в системе в момент времени  $t$  (соответственно  $N_0$  и  $A_0$  при  $t=0$ ). Обозначим также через  $R$  число всех активных фрагментов  $M^*$  (соответственно через  $R_1, R_2 \dots$  число фрагментов  $M_1^*, M_2^*$  и т. д.), через  $w=N/N_0$  — долю неразложившегося полимера и через  $\frac{dw}{dt} = \frac{1}{N_0} \frac{dN}{dt}$  — относительную скорость разложения. Предположим далее, что плотность образца не изменяется в процессе деполимеризации и что число дефектных групп очень мало, т. е. что объем системы  $V$  пропорционален  $N$ . В этом случае в стационарном режиме деполимеризации

$$2k_2 A = k_0 \frac{R^2}{V} = k_0 \frac{d}{m} \frac{R^2}{N}, \quad (1)$$

где  $d$  — плотность полимера,  $m$  — молекулярный вес повторяющегося звена.

При рекомбинации фрагментов  $M^*$  с образованием бездефектной цепи скорость образования дефектных групп  $dA/dt$  складывается из следующих слагаемых: из скорости их возникновения по схеме (I) и скорости их исчезновения по схеме (II)

$$\frac{dA}{dt} = k_1 N - k_2 A \quad (2)$$

Выражение для  $dA/dt$  может быть также получено дифференцированием уравнения (1) по времени

$$2k_2 \frac{dA}{dt} = \frac{2k_0 d}{Nm} R \frac{dR}{dt} - \frac{k_0 d R^2}{N^2 m} \frac{dN}{dt} \quad (3)$$

Скорость удаления мономера из системы  $dN/dt$  определяется скоростью деполимеризации фрагментов  $M^*$ . Среди общего числа  $R$  фрагментов  $M^*$  не деполимеризуются те  $R_1$  фрагментов, степень полимеризации которых равна единице. Долю этих фрагментов можно определить на основании следующих соображений. Частицы  $M_1^*$  образуются при деполимеризации частиц  $M_2^*$  со скоростью  $k_d R_2$ , а также в результате распада дефектных групп  $D$ , соседних с концевыми группами. Число таких дефектных групп равно  $2A/\bar{x}$  (где  $\bar{x}$  — среднечисленная степень полимеризации), соответственно скорость образования при их распаде частиц  $M_1^*$  равна  $k_2 2A/\bar{x}$ . Частицы  $M_1^*$  исчезают в результате рекомбинации со скоростью  $k_0 \frac{d}{m} \frac{RR_1}{N}$ .

В стационарном режиме деполимеризации

$$k_d R_2 + k_2 \frac{2A}{\bar{x}} = k_0 \frac{d}{m} \frac{RR_1}{N} \quad (4)$$

Согласно модели, распад дефектных групп приводит к разрыву макромолекулы по закону случая. Последующая деполимеризация должна сохранять равную вероятность разрыва любой связи в полимерной цепи, кроме связей, соседних с концевыми группами. Соответственно при больших  $\bar{x}$  с достаточной точностью можно записать  $R_2 \approx (R - R_1)/\bar{x}$ . Подставляя выражение для  $R_2$  в уравнение (4), получаем с учетом уравнения (1)

$$R_1 = R \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma \bar{x}}, \quad R - R_1 = R \frac{\gamma(\bar{x} - 1)}{1 + \gamma \bar{x}}, \quad (5)$$

где  $1/\gamma = k_d/[k_0(d/m)R/N]$  — длина кинетической цепи деполимеризации (длина зипа). Если длина зипа значительно меньше  $\bar{x}$ , то достаточно высоких значениях  $\bar{x}$   $\bar{x}\gamma \gg 1$  и  $R_1$  очень мало по сравнению с общим числом

активных фрагментов  $R$ . В этом случае возможны приближения

$$\frac{dN}{dt} = -k_d R \quad (6)$$

$$\frac{d^2N}{dt^2} = -k_d \frac{dR}{dt} \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (3) уравнения (1), (2), (6) и (7), получаем

$$\frac{2k_2 k_1 k_d^2}{k_0} \frac{m}{d} N^3 - k_2 N \left( \frac{dN}{dt} \right)^2 = 2N \frac{dN}{dt} \frac{d^2N}{dt^2} - \left( \frac{dN}{dt} \right)^3 \quad (8)$$

Обозначив  $dN/dt = y$  и соответственно  $\frac{d^2N}{dt^2} = \frac{dy}{dt}$ , понизим порядок дифференциального уравнения (8), используя соотношение  $\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dN} y$

$$aN^3 - bNy^2 = 2Ny^2 \frac{dy}{dN} - y^3, \quad (9)$$

где  $a = 2k_2 k_1 k_d^2 m / k_0 d$  и  $b = k_2$ . Дифференциальное уравнение (9) однородно и может быть решено с применением подстановки  $u = y/N$ . Соответственно имеем

$$\ln(N/N_0) = -2 \int_{u_0}^u \frac{u^2 du}{u^3 + bu^2 - a} \quad (10)$$

и с учетом того, что  $u = y/N = \frac{d \ln N}{dt}$

$$t = -2 \int_{u_0}^u \frac{udu}{u^3 + bu^2 - a}, \quad (11)$$

где  $u_0 = \frac{1}{N_0} \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=0} = \left( \frac{dw}{dt} \right)_{t=0}$ ,  $w = \left( \frac{dw}{dt} \right)_t / w$ .

Уравнение (9) описывает кинетику рассмотренной выше модели деполимеризационного процесса (с учетом сделанных допущений). Из этого уравнения следует, что два обобщенных кинетических параметра  $a$  и  $b$  определяют этот процесс. Если известны значения  $a$  и  $b$ , то интегралы в уравнениях (8) и (9) вычисляются и, можно построить зависимости  $w$  от  $t$  или  $dw/dt$  от  $t$ . В принципе, оба указанных параметра могут быть определены графически, если известны значения  $N$ ,  $dN/dt$  и  $d^2N/dt^2$ . Однако практически осуществить это трудно, поскольку в уравнение (9) входят отношения указанных величин, и ошибки в их определении приводят к значительному разбросу. Особенно большие трудности возникают при определении точных значений второй производной. Поэтому рассмотрим способ определения параметров  $a$  и  $b$  при помощи соотношений, действующих в точке максимума скорости деполимеризации. Поскольку в этой точке  $\left( \frac{d^2N}{dt^2} \right)_M = 0$ , то из уравнения (9) следует

$$a - bu_M^2 + u_M^3 = 0 \quad (12)$$

Здесь и далее подстрочный индекс « $M$ » использован для обозначения значений параметров в точке максимума

$$u_M = \left( \frac{dN}{dt} \right)_M / N_M = \left( \frac{dw}{dt} \right)_M / w_M$$

Второе уравнение, необходимое для определения  $a$  и  $b$  можно получить следующим образом. Интеграл в правой части уравнения (10) представим

как

$$\int \frac{u^2 du}{u^3 + bu^2 - a} = \frac{1}{3} \ln(u^3 + bu^2 - a) - \frac{2b}{3} \int \frac{udu}{u^3 + bu^2 - a},$$

и поэтому, объединяя уравнения (10) и (11), можно записать

$$\frac{1}{2} \ln \left( \frac{N}{N_0} \right) - \frac{bt}{3} = \frac{1}{3} \ln \frac{u^3 + bu^2 - a}{u_0^3 + bu_0^2 - a} \quad (13)$$

Подстановка уравнения (12) в уравнение (13) и потенцирование приводит к соотношению

$$\left( \frac{N_0}{N_m} \right)^{1/2} (u_0^3 + bu_0^2 - a) = 2u_m^3 \exp(bt_m), \quad (14)$$

совместное решение которого с уравнением (12) позволяет определить значения  $a$  и  $b$ .

Общий вид решения уравнений (10) и (11) с дробными рациональными подынтегральными функциями зависит от значений корней кубического уравнения  $u^3 + bu^2 - a = 0$ . Если один корень действительный,  $u_1 = x$ , а два остальных корня комплексные  $u_{2,3} = \alpha \pm \beta i$ , то тогда

$$(4\alpha - x)t = 2 \ln \frac{x - u}{x - u_0} - \ln \frac{(u - \alpha)^2 + \beta^2}{(u_0 - \alpha)^2 + \beta^2} + \frac{6\alpha}{\beta} \left[ \operatorname{arctg} \left( \frac{u_0 - \alpha}{\beta} \right) - \operatorname{arctg} \left( \frac{u - \alpha}{\beta} \right) \right] \quad (15)$$

$$\ln \left( \frac{N}{N_0} \right) = \frac{2\alpha}{\beta} \left[ \operatorname{arctg} \left( \frac{u_0 - \alpha}{\beta} \right) - \operatorname{arctg} \left( \frac{u - \alpha}{\beta} \right) \right] - \ln \frac{(u - \alpha)^2 + \beta^2}{(u_0 - \alpha)^2 + \beta^2} + xt, \quad (16)$$

где, согласно уравнению (12),  $x = -u_m$ .

Уравнение (14) может иметь два решения, и выбор правильного значения параметров  $a$  и  $b$  следует сделать, сопоставляя экспериментальные кривые и кривые, рассчитанные при помощи уравнений (15) и (16) для обоих решений.

Частным случаем рассмотренной выше модели является процесс с восстановлением дефектной группы при рекомбинации активных фрагментов  $M^*$ . В этом случае

$$\frac{dA}{dt} = k_1 N$$

и соответственно в уравнениях (9)–(12) исчезают члены, содержащие  $b$ . Тогда

$$a = -u_m^3 = - \left( \frac{dw}{dt} \right)_m^3 / w_m^3, \quad (17)$$

а решение уравнений (10) и (11) приводит к соотношениям

$$u = \frac{1}{w} \frac{dw}{dt} = [w^{-1/2} (u_0^3 - a) + a]^{1/3} \quad (18)$$

$$t = \frac{1}{3} a^{-1/3} \ln \frac{(a^{2/3} + a^{1/3}u + u^2)}{(a^{2/3} + a^{1/3}u_0 + u_0^2)} \frac{(a^{1/3} - u_0)^2}{(a^{1/3} - u)^2} - \frac{2}{\sqrt{3}} a^{-1/3} \left[ \operatorname{arctg} \left( \frac{2u + a}{\sqrt{3} a^{1/3}} \right) - \operatorname{arctg} \left( \frac{2u_0 + a}{\sqrt{3} a^{1/3}} \right) \right] \quad (19)$$

Из уравнений (17) и (18) следует, что  $w_m$  однозначно определяется значениями  $\left( \frac{dw}{dt} \right)_{t=0}$  и  $\left( \frac{dw}{dt} \right)_m$ . Определив из соотношения (17) значение  $a$ , можно далее при помощи уравнения (18) вычислить для различных

значений  $w$  соответствующие значения  $u$ , а затем при помощи уравнения (19) рассчитать соответствующие им значения  $t$ .

Предложенный выше подход применим и для описания деполимеризации с инициированием по дефектным концевым группам. Однако при этом возникают значительные сложности с учетом количества частиц  $M_i^*$ , и поэтому этот вопрос требует дополнительного рассмотрения. Практическое применение развитой модели будет нами рассмотрено отдельно при анализе термического разложения полиорганофосфазенов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Simha R., Wall L. A. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 1345.
2. Simha R., Wall L. A., Braun J. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 4. P. 894.
3. Wall L. A., Straus S., Flynn J. H., McIntyre L., Simha R. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 53.
4. Boyd R. H. Thermal Stability of Polymers/Ed. by Conley R. T. N. Y., 1970. P. 47.
5. Папков В. С., Ильина М. Н., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1487.

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
25.II.1987

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

## EXTREMAL TIME DEPENDENCE OF THE RATE OF DEPOLYMERIZATION (SQUARE TERMINATION MODEL)

Papkov V. S., Il'ina M. N., Slonimskii G. L.

### Summary

The model of depolymerization with square termination of the kinetic chain initiated by decay of defective groups arising as a result of polymer degradation is described. Some simple expressions for determination of kinetic parameters of such a process using the value of depolymerization rate in the maximum are proposed.