

8. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. // Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 45.
9. Аналитическая химия полимеров. Т. 1./Под ред. Клайна Г. М., 1963. С. 129.
10. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. // Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
11. Ли Х., Невилл К. // Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. 416 с.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
3.V.1987

УДК 541(24+64+515+127):542.952

К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гандельсман М. И., Коган С. И., Будтов В. П.,
Яновская Н. К.

Для многих полимеров, таких, как ПЭНП, ПВА, фторполимеры, характерно образование длинноцепной разветвленности, оказывающей значительное влияние на их свойства. При радикальной полимеризации рост макромолекулы за счет реакции передачи цепи на полимер, приводящей к ветвлению, может происходить необратимо в течение всего времени ее пребывания в полимеризационной среде. Математическое описание этого процесса, основанное на анализе системы кинетических уравнений радикальной полимеризации или вытекающей из нее системы уравнений для моментов ММР макромолекул, оказывается довольно сложным даже в случае постоянной концентрации реагентов [1, 5]. Традиционное приближение квазистационарности, используемое для анализа кинетики, состоит в том, что скорость изменения количества радикалов любого заданного структурного типа полагается равной нулю [2, с. 198]. Однако обосновать это приближение количественными оценками и таким образом установить границы его применимости в данной проблеме оказывается трудно. Отмеченные трудности делают привлекательным другой подход к математическому описанию образования длинноцепной разветвленности в радикальной полимеризации.

Адиабатическое приближение. Ограничение применимости традиционной кинетической схемы с фиксированными константами элементарных реакций со стороны высоких конверсий приводит также и к ограничению допустимых к рассмотрению средних ММ получаемых полимеров. В тех реальных процессах, в которых достигаются сравнительно невысокие конверсии ($c \leq 10-15\%$), таких, как, например, синтез ПЭНП, среднечисленные степени полимеризации L не превышают $(1-5) \cdot 10^3$. Указанные ограничения, существование которых все равно неявно подразумевается в большинстве работ, позволяют подойти к расчету функций распределения с другой стороны.

Характерное время роста ветви средней длины l_{cp} на макромолекуле $t_p \leq (k_o y_o)^{-1}$, где k_o — суммарная эффективная константа всех реакций обрыва второго порядка; y_o — суммарная концентрация радикалов всех структурных типов. Исходя из традиционных предположений о том, что вероятность передачи на полимер одинакова для всех звеньев разветвленной полимерной цепи и не зависит от размеров и структуры радикалов,

получим вероятность передачи цепи в единицу времени на произвольное звено макромолекулы: $\omega_n = k_n y_0$, где k_n – константа реакции передачи цепи на полимер. Поэтому вероятность ветвления в единицу времени макромолекулы со степенью полимеризации L равна $\omega_n L$, а среднее время между двумя актами ветвления $t_b \sim (\omega_n L)^{-1}$. Отсюда следует, что $t_b/t_p \geq k_o/k_n L$. Типичные значения k_o/k_n для ПЭНП, ПВА и ряда других полимеров лежат в диапазоне $10^5 - 10^7$. Таким образом, при реально достижимых степенях полимеризации $L \sim (1-5) \cdot 10^3 t_b \geq t_p$. Поэтому на фоне процессов ветвления рост цепи может рассматриваться как мгновенный процесс, временем развития которого можно полностью пренебречь. В данной работе получены и исследованы кинетические уравнения, описывающие полимеризацию разветвленных цепей в подобном (адиабатическом) приближении.

Итерационное кинетическое уравнение. Введем функции распределения $\Psi_n(L, t)$, так что $\Psi_n(L, t) dL$ определяет количество макромолекул в системе, имеющих к моменту времени t после начала полимеризации n -ветвей и степени полимеризации от L до $L+dl$. Молекула, характеризуемая параметрами (n, L) , может получиться в результате передачи цепи на одну из молекул $(n-1, L-l)$ и последующего мгновенного роста ветви со степенью полимеризации l . Скорость образования (n, L) молекул определяется в результате интегрирования по всем l с весом $p(l)$, равным функции распределения вырастающих ветвей по длинам. В дальнейшем реакция рекомбинации не рассматривается, так как в большинстве реальных систем константа диспропорционирования превышает константу рекомбинации на один – два порядка¹. В отсутствие рекомбинации распределение вырастающих ветвей по длинам определяется формулой Флори

$$p(l) = \frac{1}{l_{cp}} \exp\left(-\frac{l}{l_{cp}}\right), \quad \frac{1}{l_{cp}} = \frac{k_o' + k_o y_0 + k_n c}{k_p M}, \quad (1)$$

где l_{cp} – средняя длина ветви; c – концентрация полимера (количество звеньев в молях на единицу объема); M – концентрация мономера; k_o – константа диспропорционирования; k_o' – константа реакции обрыва первого порядка. Макромолекулы с характеристиками (n, l) могут не только образовываться, но и исчезать (также за счет ветвления). Скорость этого процесса равна $\omega_n L \Psi_n$. Таким образом, уравнения материального баланса могут быть записаны в следующем виде:

$$\frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = -\omega_n L \Psi_n(L, t) + \frac{\omega_n}{l_{cp}} \int_0^L (L-l) \Psi_{n-1}(L-l, t) e^{-l/l_{cp}} dl \quad (2)$$

Так как образование линейных макромолекул ($n=1$) определяется реакциями инициирования, роста и обрыва цепи, но не реакцией ветвления, второй член в правой части (2) при $n=1$ должен быть записан иначе

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = -\omega_n L \Psi_1(L, t) + \frac{Q}{l_{cp}} e^{-l/l_{cp}}, \quad (3)$$

где Q – скорость образования линейных макромолекул в системе.

Рассмотрим в качестве примера реактор идеального смешения, в котором концентрации всех реагентов и всех продуктов реакции постоянны во времени. Пусть η – среднее время пребывания макромолекул в реакторе. Согласно известным принципам [6], $\partial \Psi_n / \partial t = \Psi_n / \eta$. Подставляя

¹ Предлагаемая расчетная схема позволяет включить реакцию рекомбинации в качестве возмущения. При этом ее вклад в ММР в области высокомолекулярного «хвоста» может фактически оказаться существенным. Однако в данной работе эти эффекты не описываются.

это соотношение в уравнения (2), (3) и полагая

$$A = (\omega_{\pi} l_{cp} \eta)^{-1}, \quad z = \omega_{\pi} \eta L, \quad q = \frac{Q}{l_{cp}}, \quad \Psi_n = R_n \exp(-L/l_{cp}),$$

получим

$$R_1 = \frac{q}{z+1}, \quad R_n = \frac{A}{z+1} \int_0^z y R_{n-1} dy \quad (4)$$

Легко проверить, что решение рекуррентных соотношений (4) имеет следующий вид:

$$R_n = q \frac{A^{n-1} [z - \ln(z+1)]^{n-1}}{(z+1)(n-1)!}, \quad \Psi_n = R_n e^{-Az} \quad (5)$$

Суммарное ММР

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_n = \frac{q}{(z+1)^{A+1}} \quad (6)$$

Распределение (6) совпадает с полученным из статистических соображений известным распределением Бизли [3, с. 154], причем параметр A^{-1} имеет тот же смысл, что и соответствующий параметр в формуле Бизли,— это вероятность ветвления полимерной цепи длины l_{cp} за время η ее пребывания в полимеризационной среде. Таким образом, предложенный метод не только позволяет наиболее прямым путем и без математических упрощений получить распределение (6), но также указывает, какому режиму полимеризации оно соответствует.

Так же просто получаются результаты Бэмфорда и Томпа в рассмотренном ими модельном случае [4]. Предположим, что концентрации инициатора и мономера в системе не изменяются, и выполняется принцип квазистационарности для суммарной концентрации радикалов y_o , а концентрация полимера растет линейно со временем: $c = k_p M y_o t$. Из этих предположений следует постоянство во времени величины Q и линейное изменение со временем $l_{cp}^{-1} = \frac{V_o}{V_p} + \omega_{\pi} t$. При этих предположениях уравнения (2) и (3) приводятся к следующему виду ($R_n = \Psi_n \exp(L/l_{cp})$):

$$\frac{\partial R_1}{\partial t} = \frac{Q}{l_{cp}}, \quad \frac{\partial R_n}{\partial t} = \frac{\omega_n}{l_{cp}} \int_0^L x R_{n-1}(x, t) dx \quad (n > 1) \quad (7)$$

Решение этих рекуррентных соотношений элементарно:

$$\Psi_n = \frac{Q}{\omega_{\pi}} \frac{\xi^n}{n!} \left(\frac{L^2}{2} \right)^{n-1} \frac{e^{-L/l_{cp}}}{(n-1)!}, \quad (8)$$

где $\xi = \left(\frac{V_o}{V_p} \right) t + \frac{\omega_{\pi} t^2}{2}$ — приведенное время.

Формула (8) совпадает с распределением Бэмфорда и Томпа по ММ при фиксированном числе ветвей. Однако здесь эта формула получена проще и без введения дополнительных предположений о постоянстве во времени концентраций радикалов любого заданного структурного типа.

Соотношение приближений адиабатичности и квазистационарности. В адиабатическом приближении вероятность появления цепей с двумя и более одновременно растущими ветвями пренебрежимо мала. Назовем оставом растущей цепи с $(n+1)$ ветвью «мертвой» макромолекулой с n -ветвями, которая останется, если отделить от радикала растущую ветвь. Пусть степень полимеризации остава L . Будем относить к одному струк-

турному типу все растущие радикалы, остав которых характеризуется заданными значениями n и L . Обозначим концентрацию таких радикалов в полимеризационной среде в момент времени t через $R_n^*(L, t)$. Очевидно, что в адиабатическом приближении для радикалов с оставом типа (n, L) выполняется принцип квазистационарности. Скорость их образования $\omega_n L \Psi_n(L, t)$ равна скорости их гибели и $\frac{\partial R_n^*}{\partial t} = 0$.

Выполнение условий адиабатичности необходимо и для обоснования стационарного распределения радикалов внутри класса $R_n^*(L, t)$ по длинам растущих ветвей, т. е. для обоснования распределения Флори (1). Это распределение устанавливается за время $\Delta t \geq t_{cp}$, причем для его формирования необходимо, чтобы источник радикалов типа $R_n^*(L, t)$, равный $\omega_n L \Psi_n(L, t)$, мог рассматриваться как постоянный на временных интервалах порядка Δt . Последнее условие выполняется как раз вследствие того, что характерное время изменения функций $\Psi_n(L, t)$ равно t_b , при чем $t_b \gg t_p$.

Таким образом, условие адиабатичности оказывается физической основой принципа квазистационарности радикалов. Его применение позволяет избежать решения кинетических уравнений для концентраций радикалов и непосредственно определить из рекуррентных соотношений (2)–(3) искомые функции распределения макромолекул по ММ (степеням полимеризации) и по числу ветвей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. // Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. 319 с.
2. Кучанов С. И. // Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 368 с.
3. Френкель С. Я. // Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л., 1965. 267 с.
4. Bamford C. H., Totra H. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. P. 1097.
5. Кучанов С. И., Письмен Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2035.
6. Подвальский С. Л. // Моделирование промышленных процессов полимеризации. М., 1979. 256 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
8.V.1987

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНФОРМАЛЕЙ

Темираев К. Б., Шустов Г. Б., Микитаев А. К.

Полисульфоны, модифицированные различными химическими способами, привлекают внимание как термостойкие полимерные материалы конструкционного и пленочного назначения [1, 2].

В работе [3] показана возможность синтеза сополиэфирсульфонформалей на основе 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (I), 4,4'-дихлордифенилсульфона (II) и хлористого метилена (III), но отсутствуют данные об их свойствах.

В настоящей работе изучено влияние количества метиленовых групп в основной цепи макромолекулы на свойства полученных сополимеров. С этой целью был синтезирован ряд сополимеров на основе соедине-