

УДК 541(64+24).539.199:542.954

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ОБРАТИМОМ ПРОЦЕССЕ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ¹

© 1995 г. Т. Ф. Иржак*, Н. И. Перегудов*, М. Л. Тай**, В. И. Иржак*

* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области

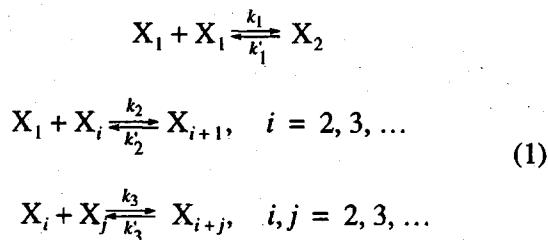
** Научно-исследовательский институт прикладной математики и кибернетики
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603005 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 10

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

Рассмотрена задача об обратимом процессе линейной поликонденсации с произвольными значениями кинетических констант. Система кинетических уравнений решалась с использованием представления о блоках связей, что позволило получить точное выражение для функции ММР. Найдены условия возникновения осцилляционного характера ММР. Установлена зависимость равновесной глубины превращения от соотношения кинетических констант.

Ранее мы показали [1 - 3], что использование представлений о блоках связей [4, 5] приводит к замкнутой системе дифференциальных уравнений, описывающей кинетику процесса поликонденсации. Это позволило получить точные решения при их численном интегрировании. В настоящей работе изучена кинетика изменения ММР при обратимом процессе линейной поликонденсации с произвольным соотношением кинетических констант.

Реакцию поликонденсации, как и в работах [1, 2], представляли простейшей схемой, дополнив ее на всех стадиях обратной реакцией



Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -k_1 x_1^2 - k_2 x_1 \sum_{j=2}^{\infty} x_j + k'_1 x_2 + k'_2 \sum_{j=3}^{\infty} x_j \\ dx_2/dt &= 1/2 k_1 x_1^2 - k_2 x_1 x_2 - \\ &- k_3 x_2 \sum_{j=2}^{\infty} x_j - \frac{1}{2} k'_1 x_2 + k'_2 x_3 + k'_3 \sum_{j=4}^{\infty} x_j \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dx_3/dt &= k_2 x_1 x_2 - k_2 x_1 x_3 - \\ &- k_3 x_3 \sum_{j=2}^{\infty} x_j - k'_2 x_3 + k'_2 x_4 + k'_3 \sum_{j=5}^{\infty} x_j \quad . \quad (2) \\ dx_i/dt &= k_2 x_1 x_{i-1} - k_2 x_1 x_i - k_3 x_i \sum_{j=2}^{\infty} x_j + \\ &+ k'_2/2 \sum_{j=2}^{i-2} x_j x_{i-j} - k'_2 x_i - \frac{1}{2} k'_3(i-3)x_i + \\ &+ k'_2 x_{i+1} + k'_3 \sum_{j=i+2}^{\infty} x_j \end{aligned}$$

для $i = 4, 5, \dots$

При $t = 0 x_1 = x_{10} = 1, x_i = 0$ при $i = 2, 3, \dots$

В терминах концентрации блоков связей y_i система (2) преобразуется в следующую:

$$\begin{aligned} dy_1/dt &= k_1/2 (y_0 - 2y_1 + y_2)^2 + (y_1 - y_2) \times \\ &\times \{k_2(y_0 - 2y_1 + y_2) + 1/2 k_3(y_1 - y_2)\} - \\ &- 1/2 k'_1 y_1 + (k'_1 - k'_2) y_2 - 1/2 (k'_1 - 2k'_2 + k'_3) y_3 \\ dy_2/dt &= (y_1 - y_2) \{k_2(y_0 - y_1) + (k_3 - k_2)(y_1 - y_2)\} - \\ &- k'_2 y_2 - (k'_3 - k'_2) y_3 \quad (3) \\ dy_i/dt &= (y_{i-1} - y_i) \times \\ &\times \{k_2(y_0 - y_1) + (k_3 - k_2)(y_1 - y_2)\} + \\ &+ k'_2/2 \sum_{j=2}^{i-1} (y_{j-1} - y_j)(y_{i-j} - y_{i-j+1}) - \end{aligned}$$

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5679).

$$- \left(k'_2 + \frac{i-2}{2} k'_3 \right) y_i - y_{i+1} (k'_3 - k'_2)$$

для $i = 3, 4, \dots$

При $t = 0$ $y_i = 0$, $y_0 = 1$ не зависит от t .

Заметим, что в отличие от системы, описывающей необратимый процесс линейной поликонденсации, в данном случае получается незамкнутая система дифференциальных уравнений для блоков связей, поскольку концентрация y_i зависит от y_{i+1} . Однако эта зависимость исчезает, когда $k'_1 = k'_2 = k'_3$. По-видимому, такой случай является "химически" наиболее вероятным, поскольку мономолекулярный распад связи существенно меньше зависит от структуры заместителей, чем реакция присоединения. Исходя из этих соображений ограничимся рассмотрением систем с равными константами скорости реакции разрыва цепи, $k'_1 = k'_2 = k'_3 = k'$.

Связь между концентрациями цепей и блоков связей задается уравнением [4, 5]

$$x_i = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1} \quad (4)$$

Аналитическое решение систем (2) и (3) получить трудно, поэтому определение x_i и y_i проводили численным способом. Как и ожидалось (см. также работы [1, 2]), для системы (2) точность полученных результатов зависит от числа уравнений, входящих в данную систему, и не зависит от

Таблица 1. Влияние величины кинетических констант на точность расчета концентрации цепей δ ($k_1 = 1$, $k_3 = 9$)

i	k_2	k'	$n = 9$	$n = 19$	$n = 39$
1	1.0	1.0	0.00058	0.00000	0.00000
	1.0	2.5	0.02527	0.00044	0.00001
	0.6	1.0	0.00062	0.00000	—
	0.6	2.5	0.04153	0.00027	—
	0.1	1.0	0.00162	0.00001	0.00000
	0.1	2.5	0.05343	0.00013*	0.00001*
4	1.0	1.0	0.02017	0.00006	0.00000
	1.0	2.5	0.15315	0.00194	0.00006
	0.6	1.0	0.01475	0.00003	—
	0.6	2.5	0.18780	0.00118	—
	0.1	1.0	0.01797	0.00007	0.00000
	0.1	2.5	0.19421	0.00054*	0.00005*
8	1.0	1.0	2.74421	0.00058	0.00001
	1.0	2.5	5.03249	0.00496	0.00015
	0.6	1.0	4.13022	0.00039	—
	0.6	2.5	2.01598	0.00321	—
	0.1	1.0	3.69464	0.00075	0.00002
	0.1	2.5	0.63144	0.00164*	0.00018*

* Глубина превращения $\alpha = 0.24$; в остальных случаях $\alpha \approx 0.3$.

этого фактора при решении системы (3). В принципе для решения поставленной задачи достаточно было бы решить систему (3) и затем, пользуясь выражением (4), получить желаемый результат. Однако мы решали обе системы, чтобы показать, какие погрешности возникают в результате урезания системы (2), подчеркивая тем самым преимущество использования представления о блоках связей.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ АНАЛИЗ

В таблице 1 приведены значения концентраций цепей с различной длиной, полученные путем численного решения системы (2), причем число уравнений было различным. Здесь же приведены результаты, полученные при решении системы (3) с учетом уравнения (4). Как и следовало ожидать (см. также работы [1, 2]), точность полученных значений зависит от числа уравнений системы (2), принимаемых в расчет, и не зависит от этого в случае рассмотрения системы (3). Таким образом, использование представления о блоках связей и в этом случае оказывается эффективным.

На рис. 1а представлены кинетические кривые процесса поликонденсации. В соответствии с ожидаемым конверсия имеет запределяющийся характер, причем величина предельного превращения тем ниже, чем выше константа скорости реакции разрыва цепи. С ростом величины констант скорости прямых реакций предельная глубина растет. Более подробные данные приведены в табл. 2.

Анализ показывает, что приблизительно выполняется обратно пропорциональная зависимость между предельной глубиной превращения и константой скорости реакции разрыва цепи (рис. 1б). На характер этой зависимости оказывает свое влияние соотношение констант прямых реакций. Однако аналитическую зависимость предельной конверсии от соотношения констант получить не удается. Действительно, два первых уравнения системы (3) в равновесном случае (производные равны нулю) в принципе позволяют получить зависимость α_p от соотношения констант. Напомним, что концентрация блоков y_1 представляет собой величину конверсии [4, 5]. Но при этом, как легко показать, получается алгебраическое уравнение четвертой степени, которое в общем случае аналитического решения не имеет.

Как и в случае необратимого процесса линейной поликонденсации [3], в данной системе наблюдается появление осцилирующего ММР (ОММР) (рис. 2) при выполнении тех же соотношений между кинетическими константами. Однако в отличие от необратимого обратимый процесс приводит к постепенному нивелированию

Таблица 2. Зависимость предельной глубины превращения α_p и конверсии α_0 , при которой ОММР вырождается, от кинетических констант ($\Delta = \alpha_p - \alpha_0$ и $\beta = \Delta/\alpha_p$)

k_2	k_3	Конверсия	k'					
			0.1	0.5	1.0	2.5	5.0	9.0
0.1	9.0	α_p	0.820	0.579	0.429	0.239	0.138	0.080
		Δ	0.020	0.032	0.030	0.020	0.015	0.022
		β	0.023	0.056	0.071	0.082	0.108	0.275
0.3	9.0	α_p	0.829	0.593	0.444	0.249	0.149	0.087
		Δ	0.038	0.073	0.076	0.249	0.149	0.087
		β	0.046	0.119	0.173	1	1	1
0.6	9.0	α_p	0.840	0.613	0.466	0.265	0.152	0.091
		Δ	0.088	0.176	0.466	0.265	0.152	0.091
		β	0.105	0.288	1	1	1	1
1.0	9.0	α_p	0.837	0.637	0.492	0.249	0.163	0.097
		Δ	0.837	0.637	0.492	0.249	0.163	0.097
		β	1	1	1	1	1	1
0.1	12	α_p	0.838	0.605	0.451	0.256	0.144	0.087
		Δ	0.019	0.030	0.032	0.021	0.013	0.013
		β	0.023	0.050	0.072	0.084	0.089	0.150
0.3	12	α_p	0.840	0.610	0.460	0.240	0.149	0.089
		Δ	0.034	0.067	0.071	0.240	0.149	0.089
		β	0.040	0.109	0.155	1	1	1
0.6	12	α_p	0.855	0.630	0.480	0.279	0.158	0.093
		Δ	0.077	0.142	0.182	0.279	0.158	0.093
		β	0.090	0.224	0.378	1	1	1
1.0	12	α_p	0.867	0.605	0.514	0.299	0.168	0.098
		Δ	0.240	0.021	0.514	0.299	0.168	0.098
		β	0.278	0.035	1	1	1	1
0.1	15	α_p	0.853	0.625	0.477	0.268	0.149	0.089
		Δ	0.020	0.034	0.035	0.022	0.013	0.011
		β	0.024	0.054	0.073	0.083	0.085	0.116
0.3	15	α_p	0.859	0.637	0.490	0.278	0.155	0.091
		Δ	0.037	0.065	0.072	0.060	0.155	0.091
		β	0.043	0.102	0.146	0.215	1	1
0.6	15	α_p	0.868	0.634	0.509	0.293	0.163	0.095
		Δ	0.071	0.125	0.151	0.293	0.163	0.095
		β	0.082	0.197	0.296	1	1	1
1.0	15	α_p	0.879	0.674	0.532	0.312	0.174	0.100
		Δ	0.193	0.674	0.532	0.312	0.174	0.100
		β	0.220	1	1	1	1	1

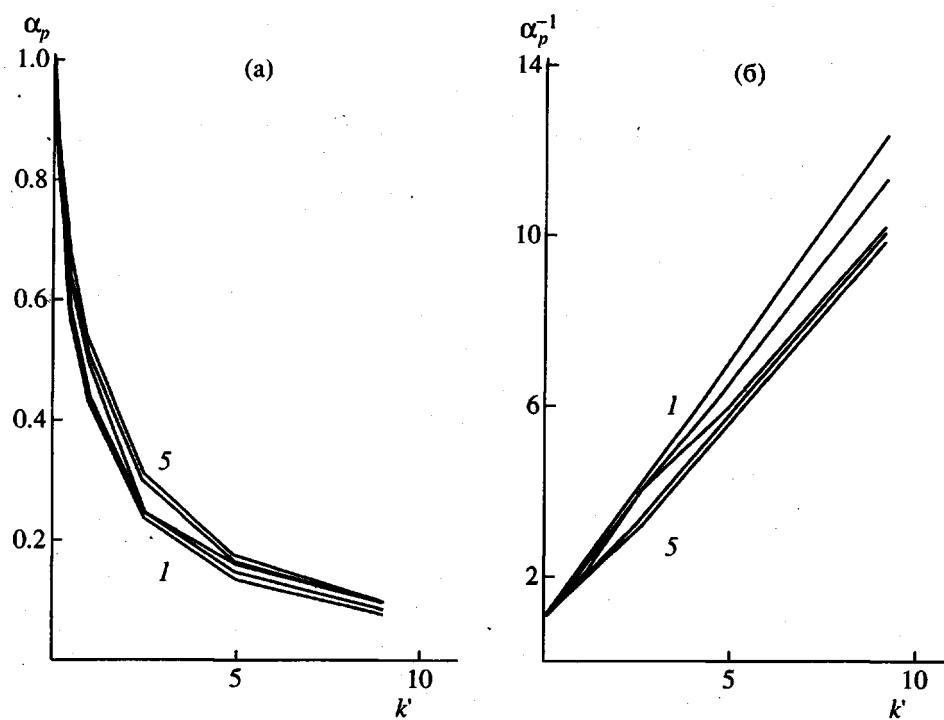


Рис. 1. Зависимость предельной конверсии от величины константы скорости обратной реакции в прямых (а) и обратных координатах (б). $k_2 = 0.1$ (1); 0.3 (2); 1.0 (3, 4, 5); $k_3 = 9.0$ (1, 2, 3); 12.0 (4); 15.0 (5).

этого эффекта в ходе реакции, так что к моменту достижения предельного превращения ММР имеет монотонный характер. Такой результат очевиден: разрыв цепей является таким же "возмущаю-

щим" фактором, как и вторая стадия в схеме (1) – позиенный рост цепи. Поэтому как вторая стадия прямой реакции, так и реакция разрыва цепи снижают эффект ОММР.

В таблице 2 приведены данные о зависимости равновесной глубины превращения и относительной конверсии β , при которой вырождается ОММР:

$$\beta = (\alpha_p - \alpha_0)/\alpha_p,$$

где α_p – предельная глубина превращения, α_0 – конверсия, выше которой ММР имеет монотонный характер.

Как видно, с ростом константы скорости разрыва цепи относительная конверсия β увеличивается. В то же время абсолютная величина интервала конверсии $\Delta = \alpha_p - \alpha_0$ меняется немонотонно: сначала с ростом величины константы разрыва Δ увеличивается, затем падает. Для достаточно больших значений k' ОММР не реализуется вообще, и величина Δ совпадает с α_p ($\alpha_0 = 0$), которая падает с ростом k' . При этом β становится равной единице.

В соответствии с результатами работы [3] влияние k_2 и k_3 на характер ММР очевидно: увеличение k_3 провоцирует возникновение ОММР, с ростом k_2 ОММР вырождается.

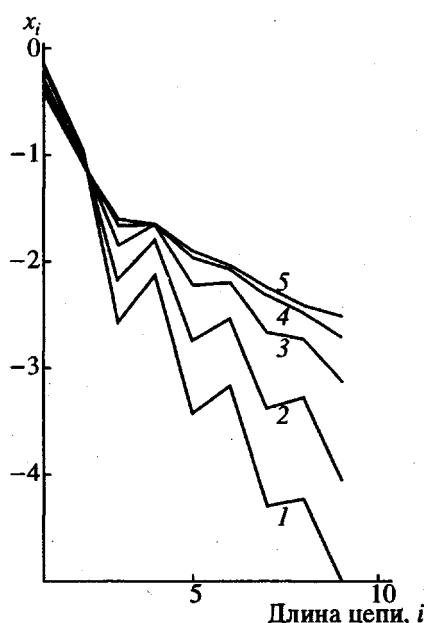


Рис. 2. Характер изменения кривых ММР в зависимости от глубины превращения α . $k_1 = 1.0$; $k_2 = 0.1$; $k_3 = 9.0$; $k' = 1.0$; $\alpha_p = 0.43$. $\alpha = 0.14$ (1), 0.21 (2), 0.31 (3), 0.39 (4), 0.43 (5).

Таким образом, для обратимой поликонденсации характерным является наличие предельной глубины превращения, что вполне естественно. Однако, как видно из данных, приведенных на рис. 2, даже при равновесии распределение Флори не реализуется. Этот результат обусловлен неравенством кинетических констант. Точные значения соответствующих концентраций могут быть получены путем численного расчета кинетической схемы с использованием представления о блоках связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Таї М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 914.
2. Irzhak V.I., Tai M.L., Peregudov N.I., Irzhak T.F. // Colloid and Polym. Sci. 1994. V. 272. № 5. P. 523.
3. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Таї М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 653.
4. Таї М.Л., Иржак В.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 856.
5. Таї М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2305.

Molecular Mass Distribution of Polymer Chains Formed in the Course of Reversible Linear Polycondensation

T. F. Irzhak*, N. I. Peregudov*, M. L. Tai**, and V. I. Irzhak*

* Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

** Institute of Applied Mathematics and Cybernetics, Lobachevskii State University
ul. Ul'yanova 10, Nizhnii Novgorod, 603005 Russia

Abstract – The reversible linear polycondensation with arbitrary values of kinetic constants is studied. The set of kinetic equations was solved using the concept of bond blocks. This made it possible to find an exact solution for the molecular mass distribution. The conditions corresponding to oscillatory molecular mass distribution were determined. The dependence of equilibrium conversion on the ratio between kinetic constants was found.