

УДК 541(24+64):542.954

# МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ<sup>1</sup>

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

\*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432, Московская обл., п/о Черноголовка\*\*Научно-исследовательский институт прикладной математики и кибернетики при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского  
603005 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 10

Поступила в редакцию 14.03.94 г.

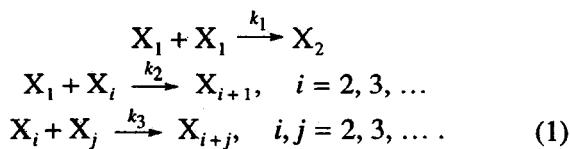
Особенности ММР при линейной поликонденсации проанализированы путем численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающей на языке блоков связей кинетику процесса с учетом эффекта замещения в первой сфере. Показано, что при определенном соотношении констант ММР носит "колебательный" характер, т.е. концентрации цепей с четным и нечетным числом звеньев (с одинаковыми или разнотипными концевыми группами в случае сополимеров) резко различаются. Очерчены границы области значений констант, в которой наблюдается подобное ММР.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что при наличии эффекта замещения в линейной поликонденсации ММР носит неэкспоненциальный характер. В работе [1] впервые показано, что в этом случае отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  не равно двум. Вид функции ММР был проанализирован в работе [3]. Было показано (см. также литературу в работе [3]), что при некоторых соотношениях кинетических констант наблюдаются осцилляции функции ММР. Однако детального исследования условий, при которых они наблюдаются, проведено не было: основное внимание было обращено на ширину ММР. В настоящей работе изучено влияние соотношения кинетических констант поликонденсации на вид функции ММР.

## ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Схему реакции линейной поликонденсации с эффектом замещения представим следующим образом [4]:



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

Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -k_1 x_1^2 - k_2 x_1 \sum_{j=2} x_j \\ dx_2/dt &= 1/2 k_1 x_1^2 - k_2 x_1 x_2 - k_3 x_2 \sum_{j=2} x_j \\ dx_3/dt &= k_2 x_1 x_2 - k_2 x_1 x_3 - k_3 x_3 \sum_{j=2} x_j \dots \\ dx_i/dt &= k_2 x_1 x_{i-1} - k_2 x_1 x_i - \\ &- k_3 x_i \sum_{j=2} x_j + k_3/2 \sum_{j=2}^{i-2} x_j x_{i-j} \end{aligned} \quad (2)$$

для  $i = 4, 5, \dots$

При  $t = 0$   $x_1 = x_{10}$ ,  $x_i = 0$ .

Как было показано в работе [4], точное решение системы (2) можно получить численным методом, если использовать представление о блоках связей. В терминах концентрации блоков связей  $y_i$  система (2) преобразуется следующим образом [4]:

$$\begin{aligned} dy_1/dt &= k_1/2 (y_0 - y_1)^2 + (y_1 - y_2) \times \\ &\times \{ (k_2 - k_1)(y_0 - y_1) + 1/2(k_1 - 2k_2 + k_3)(y_1 - y_2) \} \\ dy_i/dt &= (k_2 - k_3)(y_{i-1} - y_i)(y_0 - 2y_1 + y_2) + (3) \\ &+ k_3/2 \sum_{j=0}^{i-1} (y_j - y_{j+1})(y_{i-j-1} - y_{i-j}) \end{aligned}$$

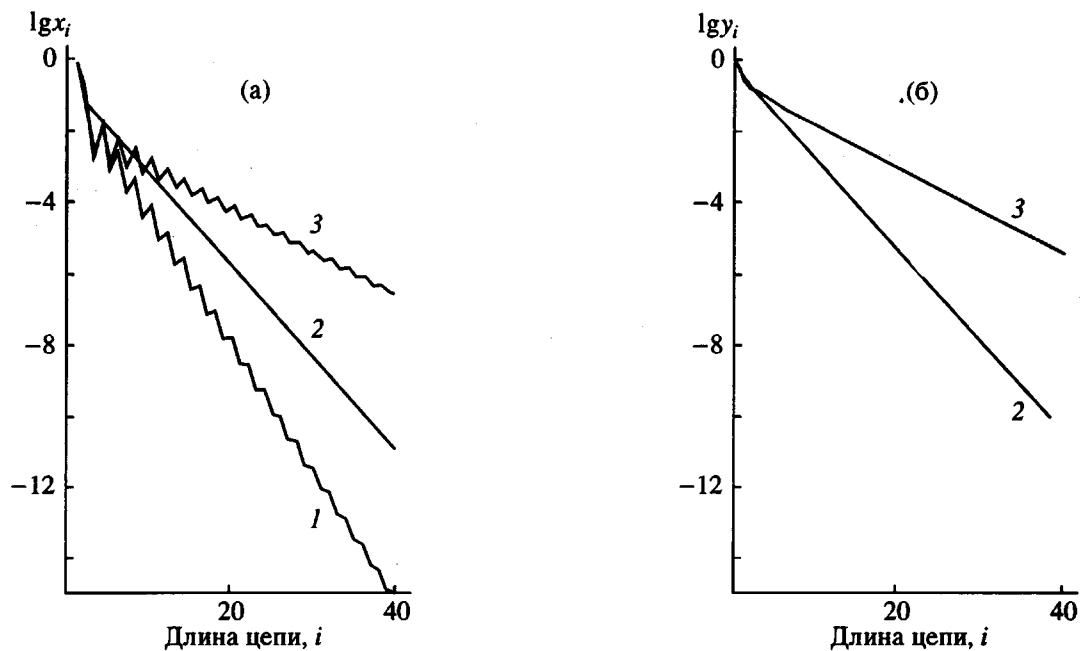


Рис. 1. Числовая функция ММР линейного гомополимера при различных значениях кинетических констант процесса поликонденсации и глубине превращения 0.2 в терминах концентраций цепей (а) и блоков связей (б).  $k_1 = 1$ ;  $k_2 = 0.1(1)$ ,  $3.0(2)$ ,  $0.4(3)$ ;  $k_3 = 9(1, 2)$ ,  $100(3)$ .

для  $i = 2, 3, \dots$

При этом  $y_0$  есть постоянная величина, равная общей концентрации полимерных звеньев [4].

Связь между концентрациями цепей и блоков связей задается уравнением

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

Систему (3) решали численно, методом Эйлера с пересчетом по схеме "предсказание–коррекция". Концентрации цепей находили, используя равенство (4). В ряде случаев проводили сопоставление результатов расчета, полученных данным методом и путем прямого решения системы (2) с числом уравнений 99. Как показал эксперимент, в этом случае получаются совпадающие результаты (ср. [4]).

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты решения системы (3) с использованием уравнения (4) – кривые числовой функции ММР приведены на рисунке 1а. При определенных значениях кинетических констант отчетливо проявляется пилообразный характер зависимости концентрации цепей от длины.

Этот результат физически вполне понятен. Действительно, как видно из схемы (1), вторая реакция (константа  $k_2$ ) обеспечивает позиционный рост цепей (полимеризационный механизм), тогда как по третьей реакции (константа  $k_3$ ) осуществляется соединение фрагментов цепей (поликонденсационный механизм). Соотношение

скоростей этих реакций и определяет, имеет ли цепь случайную длину, т.е. безразлично, четное или нечетное число звеньев, или длина цепи пропорциональна длине фрагмента. Элементарным же фрагментом является димер (первая стадия). Таким образом, в результате интенсивного протекания третьей реакции формируются цепи с четным числом звеньев.

Отметим, что на кривых ММР для блоков связей никаких колебаний не наблюдается (рис. 1б). Это вполне понятно, поскольку  $y_i$  представляют собой неполные суммы концентраций цепей [4]

$$y_i = \sum_{j=i}^{\infty} x_j.$$

Очевидно, что параметром, по величине которого можно судить, реализуется или нет колебательный характер ММР, является отношение констант  $k_3/k_2$ . Как показано на рис. 2, это отношение выделяет область проявления пилообразного ММР. Оказывается, что критическая величина указанного отношения растет с увеличением  $k_3$ .

Кинетическим параметром, определяющим характер изменения функции ММР в процессе реакции поликонденсации, является отношение  $k_3z/k_2x_1$ , где  $z = \sum_{j=2}^{\infty} x_j$ . По поведению этого параметра во времени можно сделать заключение, развиваются или затухают колебания. Для

величины  $u = z/x_1$  из выражения (2) получается простая система уравнений

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -k_1 x_1^2 (1 + \varepsilon_1 u) \\ du/dt &= \frac{1}{2} k_1 x_1 \{ 1 + 2u + (2\varepsilon_1 - \varepsilon_2) u^2 \}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\varepsilon_1 = k_2/k_1$ ,  $\varepsilon_2 = k_3/k_1$ .

Отсюда

$$du/dx_1 = -\frac{1}{2x_1} \frac{1 + 2u + (2\varepsilon_1 - \varepsilon_2) u^2}{1 + \varepsilon_1 u} \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6) (даже без его решения, что, в общем, легко выполнить), величина  $u$  при изменении  $x_1$  от  $x_{10}$  до нуля вначале повышается с растущей производной, а затем при  $x_1 \rightarrow 0$  запределяется, если  $2\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , и интенсивно возрастает в обратном случае. Таким образом, как показывает качественный анализ, ММР, ставшее пилообразным на ранних стадиях процесса поликонденсации, в дальнейшем остается таким. Справедливость этого вывода демонстрируют данные, приведенные на рис. 3.

Однако, если пилообразный характер ММР не проявился на ранних стадиях процесса, то трудно ожидать, что он проявится на более поздних стадиях, несмотря на значительное увеличение кинетического параметра  $k_3 z/k_2 x_1$  вследствие роста величины  $u$ . Дело в том, что реакция между накопленными на ранних стадиях процесса фрагментами, содержащими как четное, так и нечетное количество звеньев, обеспечит случайную (в смысле четности) длину цепей и на поздних стадиях, где определяющую роль в формировании цепей играет третья реакция.

### НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ ПИЛООБРАЗНОГО ХАРАКТЕРА ММР

Принимая во внимание то обстоятельство, что пилообразный характер функции ММР сохраняется во времени, мы можем получить условие его проявления, исходя из следующих простых соображений.

В случае обычного ММР концентрации цепей подчиняются условию  $x_1 > x_2 > x_3 > \dots > x_i > x_{i+1} > \dots$ . При пилообразном ММР соотношение концентраций цепей является иным:  $x_1 > x_2 > x_3 < x_4 > x_5 < x_6 \dots$ . Сопоставление суммарных концентраций цепей с четным и нечетным числом звеньев показывает, что для "нормального" распределения  $z_1 = \sum_{n=1} x_{2n+1} > z_2 = \sum_{n=2} x_{2n}$ , тогда как для пилообразного распределения соотношение обратное:  $z_1 < z_2$ . Таким образом, сравнивая величины  $z_1$  и  $z_2$ , получим условие реализации пилообразного ММР.

Поскольку пилообразный режим сохраняется во времени, можно проводить указанное сопос-

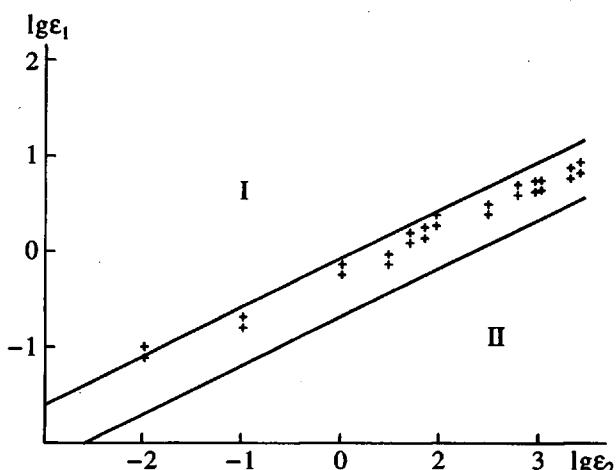


Рис. 2. Область изменения кинетических констант, в которой реализуется колебательное ММР.  $\varepsilon_1 = k_2/k_1$ ,  $\varepsilon_2 = k_3/k_1$  или  $k_4/k_1$ . I – отсутствуют колебания, II – колебания наблюдаются. Точки ограничивают переходную область. Верхняя прямая соответствует необходимому условию, нижняя – необходимому и достаточному условию.

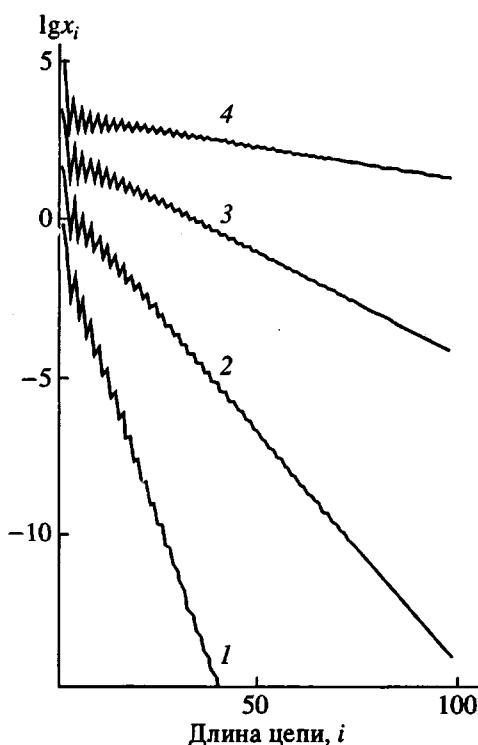
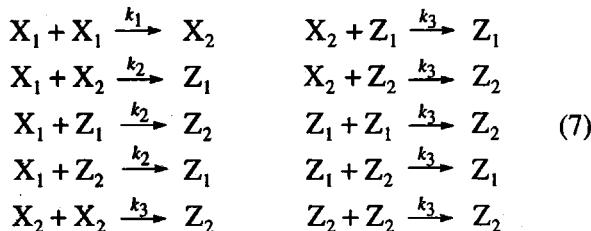


Рис. 3. Изменение числовой функции ММР в процессе линейной поликонденсации.  $k_1 = 1$ ;  $k_2 = 0.1$ ;  $k_3 = 10$ . Глубина превращения составляет  $0.2(1)$ ;  $0.4(2)$ ;  $0.6(3)$ ;  $0.8(4)$ . Каждая из последующих кривых смешена по оси ординат относительно предыдущей на декаду.

тавление в условиях, когда применим принцип стационарности, т.е. на достаточно развитой стадии процесса. Это позволяет избавиться от решения дифференциальных уравнений и получить аналитическое выражение для критического соотношения кинетических констант.

Для суммы цепей с четным и нечетным числом звеньев системы (1) и (2) преобразуются следующим образом:



$$\begin{aligned} dx_2/dt &= \frac{1}{2}k_1x_1^2 - k_2x_1x_2 - k_3x_2(x_2 + z_1 + z_2) \\ dz_1/dt &= k_2x_1x_2 - k_2x_1z_1 + k_2x_1z_2 - k_3z_1^2 \\ dz_2/dt &= \frac{1}{2}k_3x_2^2 + k_2x_1z_1 - k_2x_1z_2 + \\ &\quad + \frac{1}{2}k_3z_1^2 - k_3z_1z_2 - \frac{1}{2}k_3z_2^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Условие реализации пилообразного распределения записывается, как показано выше, в виде неравенства  $z_1 < z_2$ .

Применив к уравнениям (8) принцип стационарности, получим

$$\frac{k_3(z_1 + z_2)}{k_1x_1} < \frac{2k_2^2}{2k_1k_3 - 3k_2^2} \quad (9)$$

Очевидно, что для выполнения условия (9) необходимо, чтобы по крайней мере  $2k_1k_3 > 3k_2^2$ . Таким образом, требование  $\varepsilon_1 < \sqrt{2\varepsilon_2/3}$  является необходимым условием реализации пилообразного ММР.

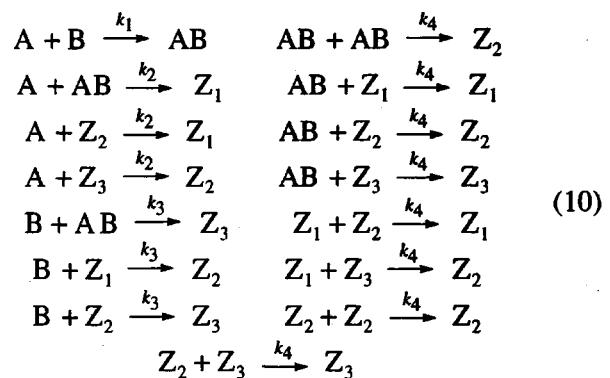
На рис. 2 проведена кривая  $k_2 = \sqrt{2k_3/3}$ , что соответствует приведенному выше критериальному соотношению, так как в выполненных нами расчетах  $k_1 = 1$ . Как видно, кривая огибает вычисленные точки сверху, что соответствует ее смыслу необходимого условия.

### СОПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Гомополимерные макромолекулы различаются только по своей длине, и, как было показано, существенным в этом случае обстоятельством является четность числа звеньев цепи. В случае разнофункциональных сополимеров четность связана с РТФ: концевые функциональные группы будут однотипными, если цепь содержит

нечетное число звеньев (звеньев одного типа больше, чем звеньев другого типа) и разнотипными, если число звеньев четное (одинаковое число звеньев каждого типа). Поскольку РТФ цепей является важной характеристикой полимера [5], определяющей, в частности, вероятность формирования циклических продуктов в ходе процесса поликонденсации, решение поставленной задачи имеет, на наш взгляд, большое практическое значение.

Рассмотрим соотношение концентраций цепей, содержащих одинаковые и разнотипные функциональные группы. Пусть А и В – исходные мономерные молекулы, каждая из которых содержит две соответствующие функциональные группы, АВ – продукт их реакции,  $Z_1, Z_2, Z_3$  – макромолекулы, обладающие соответственно двумя концевыми группами А, разнотипными группами и двумя группами В. С этими обозначениями схему реакции можно представить следующим образом:



Кинетическая схема (10) приводит к системе дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} dx_A/dt &= -2k_1x_Ax_B - k_2x_A(x_{AB} + x_2 + 2x_3) \\ dx_B/dt &= -2k_1x_Ax_B - k_3x_B(x_{AB} + x_2 + 2x_1) \\ dx_{AB}/dt &= 2k_1x_Ax_B - x_{AB}\{(k_2x_A + k_3x_B + \\ &\quad + k_4(x_{AB} + x_1 + x_2 + x_3))\} \\ dx_1/dt &= k_2x_A(x_{AB} + x_2) - 2x_1(k_3x_B + k_4x_3) \\ dx_2/dt &= 2(k_2x_Ax_3 + k_3x_Bx_1) + 2k_4x_1x_3 + \frac{1}{2}k_4x_{AB}^2 - \\ &\quad - x_2\{(k_2x_A + k_3x_B) + k_4(x_1 + \frac{1}{2}x_2 + x_3)\} \\ dx_3/dt &= k_3x_B(x_{AB} + x_2) - 2x_3(k_2x_A + k_4x_1) \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь  $x_A, x_B, x_{AB}, x_1, x_2, x_3$  – концентрации компонентов А, В, АВ,  $Z_1, Z_2$  и  $Z_3$  соответственно.

Случай, когда начальные концентрации мономеров различны, не представляет большого интереса, так как довольно быстро реакция закончится образованием бифункционального полимера с концевыми группами того типа, которые в исходной мономерной смеси были в избытке. Поэтому будем рассматривать систему со стехиометрическим составом.

Если принять  $k_2 = k_3$ , то систему (11) удается проанализировать без численного решения. Из соображений симметрии следует, что при этих условиях  $x_A = x_B$ ,  $x_1 = x_3$ . Таким образом, система (11) сокращается до четырех уравнений.

Как показано выше, пилообразное ММР сохраняется в процессе, если оно возникает на ранних стадиях, и наоборот, если оно не появится в начале процесса, то нет условий для его возникновения и на более поздних стадиях. Это обусловлено соотношением скоростей реакций полимерных цепей с мономером и полимерными цепями, поскольку первая из этих реакций меняет, а вторая сохраняет четность звеньев цепи. Отношение скоростей этих реакций является кинетическим критерием характера процесса.

В случае сополимерных систем таким критерием служит отношение концентраций  $(x_{AB} + x_1 + x_2 + x_3)/(x_A + x_B) = u$ .

Из системы (11) получаем

$$\frac{du}{dx_A} = -\frac{1 + 2u + (2\varepsilon_1 - \varepsilon_2)u^2}{2(x_A + x_B)(1 + \varepsilon_1 u)}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon_1 = k_2/k_1$ ,  $\varepsilon_2 = k_4/k_1$ .

Как видно, уравнение (12) в точности совпадает с выражением (6). Следовательно, характер процесса в отношении четности числа звеньев цепей сохраняется во времени для рассматриваемого процесса сополиконденсации.

В качестве критерия характера процесса разумно принять условие

$$\frac{x_2}{x_1 + x_3} \geq 1 \quad (13)$$

Тогда решение системы (11) в стационарных условиях приводит к выражению, дающему необходимое и достаточное условие пилообразного ММР (в случае сополиконденсационного

процесса – преобладания цепей с различающимися функциональными группами)

$$k_2/\sqrt{k_1 k_4} = \varepsilon_1/\sqrt{\varepsilon_2} = (\sqrt{2} - 1)/2 \quad (14)$$

На рис. 2 нижняя прямая соответствует условию (14), т.е. соотношению констант, обеспечивающему преимущественное накопление цепей с разнотипными функциональными группами. Таким образом, как показывают данные рис. 2, результаты численных расчетов согласуются с необходимым и необходимым и достаточным условиями, оцененными аналитически.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает проведенный анализ, при некоторых значениях кинетических констант процесса линейной поликонденсации возможно формирование полимодального ММР, на что уже имелись указания в литературе (см., например, работу [3]). Очевидно, что рассмотренный случай является частным, обусловленным начальными условиями. Если начальное распределение в системе будет иным, но строго определенным, возможны более сложные случаи полимодального ММР.

Результаты, полученные в настоящей работе, представляют собой демонстрацию эффективности применения принципа блоков связей при анализе кинетики поликонденсационных процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучанов С.И. // Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
3. Кучанов С.И., Повоюцкая Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2179.
4. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 914.
5. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.

# Molecular Mass Distribution of Polymer Chains in Linear Condensation Polymerization with Arbitrary Kinetic Constants

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

\* Institute of Chemical Physics at Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow Oblast', 142432 Russia

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

**Abstract** – Specific features of molecular mass distribution were analyzed by solving numerically a system of differential equations which described the kinetics of linear condensation polymerization with the effect of substitution in the first sphere in terms of bond blocks. It was found that, at a certain ratio between kinetic constants, the MMD was described by an “oscillating” pattern, for which the concentrations of chains composed of even and odd number of units (with identical or different end groups in the case of copolymers) were significantly different. The region where such behavior was observed was identified.