

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+678.71+54—12

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С РАЗРЫВОМ (ПЦР)
 НА СРЕДНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
 ПОЛИМЕРА

А. А. ШАГИНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
 Поступило 4 I 1972

Применением статистических методов расчета изучены изменения молекулярновесового распределения (МВР) и средних степеней полимеризации при механизмах ионной полимеризации с наличием реакций роста цепи и ПЦР.

Рис. 7, библ. ссылок 5.

По механизму с наличием реакции ПЦР протекает катионная и анионная полимеризация целого ряда мономеров, приводящих к образованию макромолекул, содержащих гетероатом в цепи [1,2].

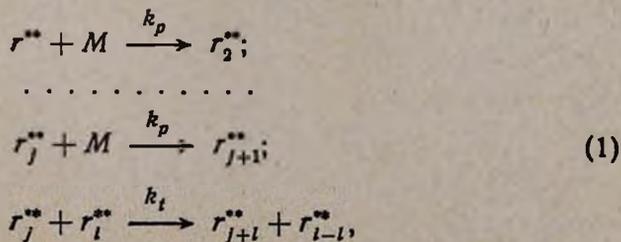
В работе при помощи статистического метода расчета, изложенного в [3], получены закономерности изменения МВР и средних степеней полимеризации полимеров, полученных: а) при механизме с наличием реакции роста цепи и ПЦР; б) при механизме с наличием ПЦР в готовом полимере.

Рассматриваемая задача ранее частично была проанализирована на ЭВМ [4].

Механизм с наличием реакции роста цепи и ПЦР

Для упрощения предположим, что оба конца макроиона являются активными (r^{**}).

Процесс ионной полимеризации с ПЦР протекает по механизму



где M и r_j^{**} — текущая концентрация мономера, а также макроионов длины j , k_p и k_t — константы элементарных актов роста и ПЦР. В этом случае вероятность роста макроиона, инициированного в начале процесса до длины j , имеет вид

$$W_{j1}(0, q) = \rho(0, q) \frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}, \quad (2)$$

где $\rho(0, q)$ и $\frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}$ — соответственно вероятности того, что в среднем макроион, инициированный в начале процесса, не подвергнется реакции ПЦР и дорастет до j , $\bar{J}(0, q)$ — средняя длина макроиона при выходе q .

На основании (2) для концентрации макроионов длины j , инициированных в начале процесса и не участвовавших в реакции ПЦР, получим

$$r_{j1}^{**} = r_0 W_{j1}(0, q) = r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}. \quad (3)$$

Для нахождения вероятности того (U_j), что макроион за счет участия в элементарном акте ПЦР станет длины j , воспользуемся уравнением для ПЦР в стационарном состоянии, выведенном в работе [5]:

$$U_j(\bar{J} + 1) - \sum_{k=1}^j \sum_{l=1}^{j-k} U_k U_l + 1 = 0, \quad (4)$$

где $U_j = \frac{r_{j2}^{**}}{r_0}$, r_{j2}^{**} — концентрация макроионов длины j , образовавшихся непосредственно за счет ПЦР, \bar{J} — средняя длина макроионов.

Как легко убедиться, решением системы (4) является функция

$$U_j = \frac{1}{j} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{-j}. \quad (5)$$

Вероятность того, что макроион, принимавший участие в элементарном акте ПЦР в интервале выходов от ξ до q , имеет длину j , есть

$$W_{j2}(\xi, q) = [1 - \rho(\xi, q)] U_j(q), \quad (6)$$

где $1 - \rho(\xi, q)$ — вероятность того, что в среднем макроион в интервале выходов от ξ до q принимал участие в реакции ПЦР.

Предположим, что при выходе ξ в единице объема в реакции ПЦР принимало участие $dr_{j2}^{**}(\xi)$ макроионов. Тогда концентрация их длины j будет

$$dr_{j2}^{**}(\xi, q) = [1 - \rho(\xi, q)] U_j(q) dr_{j2}^{**}(\xi). \quad (7)$$

Выражение для общей концентрации макроионов, доросших в интервале выходов от 0 до q длины j за счет реакции ПЦР, получим интегрированием (7):

$$r_{j2}^{**} = U_j(q) \int_0^{r^{**}(q)} [1 - \rho(\xi, q)] dr^{**}(\xi). \quad (8)$$

Выражение вероятности того, что макроион, принимавший участие до выхода ξ в акте ПЦР, а в интервале выходов от ξ до q только в акте роста, будет иметь длину j , есть

$$W_{j3} = \sum_{l=1}^{j-1} U_{j-l}(\xi) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} \rho(\xi, q), \quad (9)$$

где $U_{j-l}(\xi) \rho(\xi, q) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)}$ — вероятность того, что $j-l$ мерный макроион, образовавшийся за счет ПЦР при выходе ξ , станет длины j за счет чистого роста. $\frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)}$ — вероятность того, что макроион в интервале выходов от ξ до q присоединит к активному концу l мономерных звеньев. $\bar{J}(\xi, q)$ — средняя длина макромолекулы, росшей в интервале выходов от ξ до q .

Если в узком интервале выходов от ξ до $\xi + d\xi$ в единице объема системы в реакции ПЦР принимало участие $dr^{**}(\xi)$ макроионов, то число их длины j при q и чистом росте в интервале от ξ до q будет

$$dr_{j3}^{**} = W_{j3} dr^{**}(\xi) = \rho(\xi, q) \sum_{l=1}^{j-1} U_{j-l}(\xi) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} dr^{**}(\xi). \quad (10)$$

Общую концентрацию макроионов указанного типа длины j получим интегрированием (10):

$$r_{j3}^{**} = \int_0^{r^{**}(q)} \rho(\xi, q) \sum_{l=1}^{j-1} U_{j-l}(\xi) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} dr^{**}(\xi). \quad (11)$$

Так как в рассматриваемом процессе полимеризации отсутствует обрыв макроионов, то для средней длины макромолекулы, росшей в интервале выходов от ξ до q , имеем

$$\bar{J}(\xi, q) = \frac{M_0}{r_0} (q - \xi). \quad (12)$$

Вероятность того, что макроион не примет участия в реакции ПЦР в интервале выходов от ξ до q есть

$$\rho(\xi, q) = \frac{r_0 - r^{**}(\xi, q)}{r_0}, \quad (13)$$

где $r^{**}(\xi, q)$ — концентрация макроионов, принимавших участие в реакции ПЦР в интервале выходов от ξ до q .

Для нахождения величины $r^{**}(\xi, q)$ на основании схемы (1) напишем уравнения для скоростей изменения концентраций мономера, а также макроионов, принимавших участие в реакции ПЦР:

$$\frac{dr^{**}}{dt} = 4k_t(r_0 - r^{**})(M_0 - M) \quad (14)$$

$$\frac{dM}{dt} = -2k_p r_0 M, \quad (15)$$

где $r_0 - r^{**}$ — концентрация макроионов, не принимавших участия в реакции ПЦР, $M_0 - M$ — концентрация мест атаки макроионов.

Решая совместно уравнения (14) и (15), получим:

$$r^{**}(0) = 0;$$

$$r^{**}(q) = r_0 [1 - (1 - q)^\Phi e^{\Phi q}]; \quad (16)$$

$$r^{**}(\xi, q) = r_0 \left[1 - \left(\frac{1 - q}{1 - \xi} \right)^\Phi e^{\Phi(q - \xi)} \right],$$

где $\Phi = 2 \frac{k_t M_0}{k_p r_0}$.

Подставляя значения $U_j(\xi)$, $\bar{j}(\xi, q)$, $\rho(\xi, q)$ и $r^{**}(\xi, q)$ из уравнений (5), (12), (13) и (16) в уравнения (3), (8) и (11), для концентрации макроионов длины j получим выражения:

$$r_{j1}^{**} = r_0 (1 - q)^\Phi e^{\Phi} \frac{\left(\frac{M_0}{r_0} q \right)^j}{j!} e^{-\frac{M_0}{r_0} q}; \quad (17)$$

$$r_{j2}^{**} = \frac{r_0^2}{M_0} \left(1 + \frac{r_0}{M_0 q} \right)^{-j} \frac{1 - (1 - q)^\Phi e^{\Phi q} + \Phi (1 - q)^\Phi e^{\Phi q} [\ln(1 - q) + q]}{q}; \quad (18)$$

$$r_{j3}^{**} = \Phi \frac{r_0^2}{M_0} (1 - q)^\Phi e^{\Phi q} \int_0^q (1 - \xi)^{-1} \sum_{l=1}^{j-1} \left(1 + \frac{r_0}{M_0 \xi} \right)^{-(j-l)} \times \\ \times \frac{\left[\frac{M_0}{r_0} (q - \xi) \right]^l}{l!} e^{-\frac{M_0}{r_0} (q - \xi)} d\xi. \quad (19)$$

Кривые функции числового (r_{j1}^{**} , r_{j2}^{**} , r_{j3}^{**}) и весового ($j(r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})$) распределения для разных значений $\Phi = 2 \frac{M_0 k_t}{r_0 k_p}$ при разных глубинах превращения приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, полимер, полученный при механизме с ПЦР, имея при малых глубинах полимеризации узкое мономодальное распределение, в конце процесса имеет наиболее вероятное экспоненциальное распределение, обусловленное участием всего полимера в реакции ПЦР.

С увеличением Φ экспоненциальное распределение достигается уже при малых глубинах полимеризации.

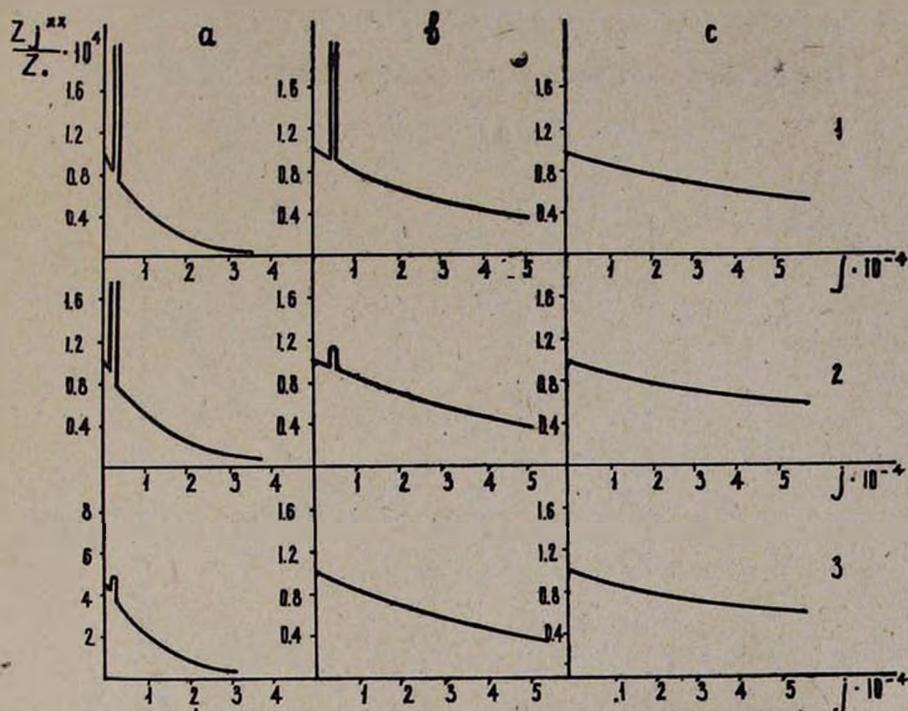


Рис. 1. Кривые зависимости числового распределения полимера от выхода: 1 — $\Phi = 2k$, $M_0/k_p r_0 = 50$; 2 — $\Phi = 70$; 3 — $\Phi = 2500$. а. $q = 0,1$; б. $q = 0,5$; в. $q = 1,0$. $M_0/r_0 = 10^4$.

На основании (17), (18) и (19) выведем уравнения для среднечисловой и средневесовой степеней полимеризации:

$$\bar{j}_n = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}{\sum_{j=1}^{\infty} (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}; \quad \bar{j}_w = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}{\sum_{j=1}^{\infty} j (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}. \quad (20)$$

Подставляя значения r_{j1}^{**} , r_{j2}^{**} и r_{j3}^{**} из (17), (18) и (19) в (20), получим:

$$\bar{j} = \frac{M_0}{r_0} q; \quad (21)$$

$$\bar{j}_w = 2 \frac{M_0}{r_0} q + \frac{M_0}{r_0} \Phi (1-q)^{\Phi} e^{\Phi q} \left[\frac{q}{\Phi} + \frac{q^2-1}{q} \ln(1-q) + \frac{3}{2} q^2 - \frac{q}{2} + 1 \right]. \quad (22)$$

Как видно из формул (21) и (22), при отсутствии реакции ПЦР ($\Phi = 0$)

$$\bar{j}_w = \bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} q. \quad (23)$$

При интенсивном протекании реакции ПЦР

$$\bar{j}_w = 2\bar{j}_n = 2 \frac{M_0}{r_0} q. \quad (24)$$

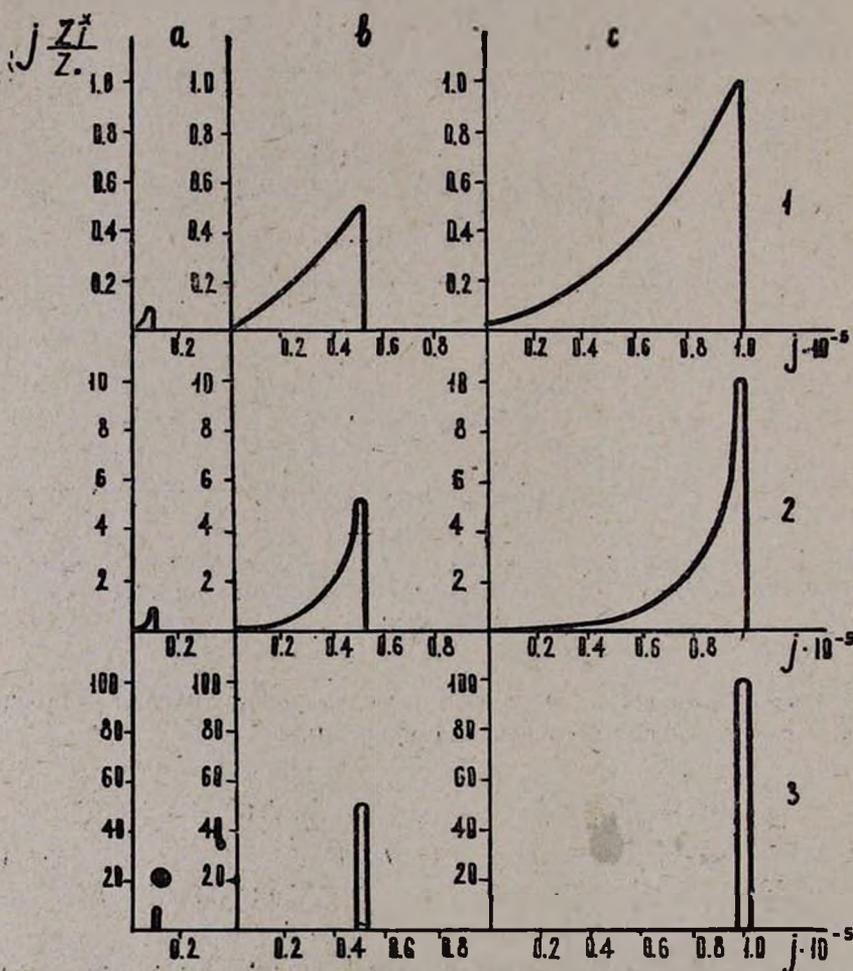


Рис. 2. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода: 1 — $\Phi = 2k_t M_0 / k_p r_0 = 50$; 2 — $\Phi = 70$; 3 — $\Phi = 2500$. а. $q = 0,1$; б. $q = 0,5$; в. $q = 1,0$. $M_0 / r_0 = 10^4$.

Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации \bar{j}_w и отношения \bar{j}_w / \bar{j}_n от выхода полимера для разных значений $\Phi = 2 \frac{k_t M_0}{k_p r_0}$ приведены на рис. 3 и 4.

Как видно из формулы (21), среднечисловая степень полимеризации \bar{J}_n растет линейно с выходом полимера и не зависит от отношения k_t/k_p .

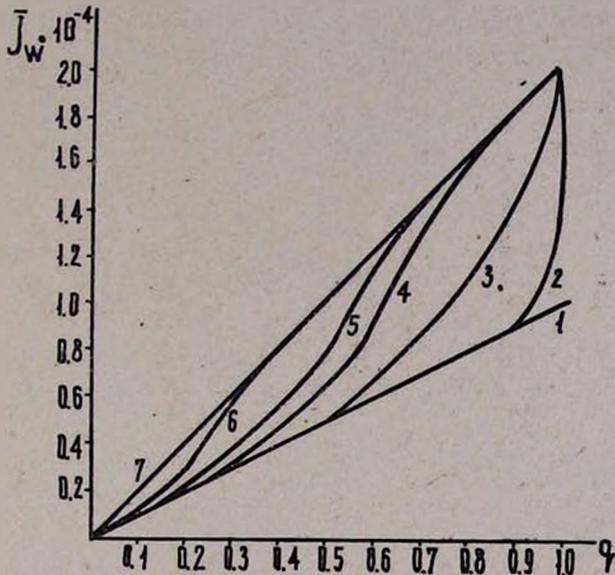


Рис. 3. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода полимера: 1— $\Phi=2k_t, M_0/k_p r_0=0$; 2— $\Phi=0,1$, 3— $\Phi=1,0$; 4— $\Phi=5$; 5— $\Phi=10$; 6— $\Phi=50$; 7— $\Phi=100$. $M_0/r_0=10^4$.

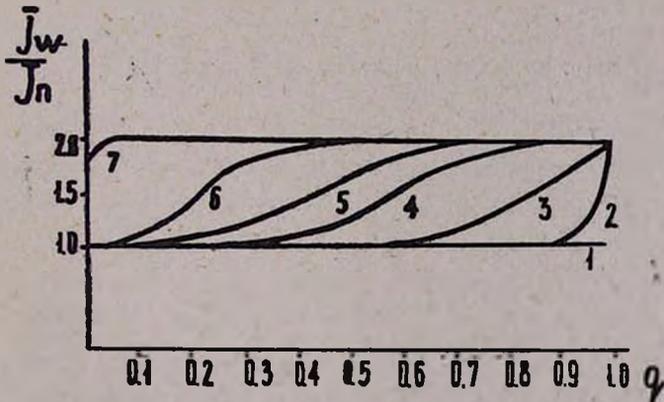


Рис. 4. Кривые зависимости отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисловой от выхода полимера: 1— $\Phi=2k_t, M_0/k_p r_0=0$; 2— $\Phi=0,1$; 3— $\Phi=1$; 4— $\Phi=5$; 5— $\Phi=10$; 6— $\Phi=50$; 7— $\Phi=100$. $M_0/r_0=10^4$.

Как видно из рис. 3, кривые зависимости $\bar{J}_w(q)$ в ходе полимеризации переходят из формы $\frac{M_0}{r_0}q$, характерной для полимеризации

без реакции ПЦР, в форму $2 \frac{M_0}{r_0} q$, характерную для полимеризации с интенсивным протеканием реакции ПЦР. Как видно из рис. 5, отношение \bar{J}_w/\bar{J}_n с увеличением выхода и Φ переходит от значения 1 к 2. Эти данные хорошо согласуются с кривыми МВР, приведенными на рис. 1 и 2.

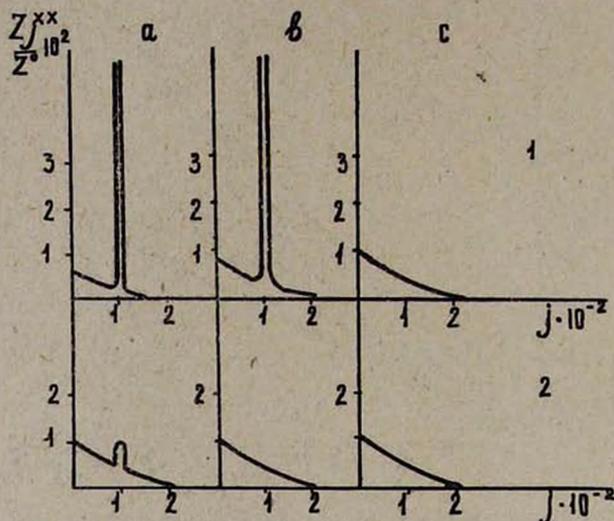
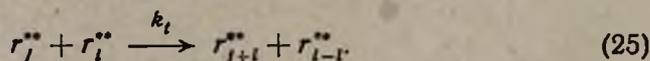


Рис. 5. Кривые зависимости числового распределения полимера от времени: 1 — $k_t = 0,1/4r_0 \bar{J}$; 2 — $k_t = 1/4r_0 \bar{J}$.
а. $t=1$; б. $t=2$; в. $t=6$.

Механизм с наличием реакции ПЦР в готовом полимере

Пусть в начальный момент времени имеется полимер с вероятностью распределения W_{j0} , со среднечисловой и средневесовой степенями полимеризации \bar{J} , \bar{J}_w и концентрацией макромолекул r_0 . Рассматриваемая реакция протекает по механизму



Очевидно, что реакция ПЦР, не влияя на среднечисловую степень полимеризации, изменит средневесовую степень полимеризации и молекулярновесовое распределение полимера.

Для решения задачи, нахождения \bar{J}_w и МВР полимера применим статистический метод расчета. Обозначим через $\rho(0, t)$ вероятность того, что макроион в среднем не подвергается реакции ПЦР до момента t . Тогда вероятность того, что макроион до момента t примет участие в реакции ПЦР, будет $1 - \rho(0, t)$. Вероятность того, что макроион длины j не подвергнется в интервале времени от 0 до

t реакции ПЦР и будет иметь начальную вероятность распределения W_{j0} есть:

$$W_{j1} = \frac{r_{j1}^{**}}{r_0} = \rho(0, t) \cdot W_{j0}, \quad (26)$$

где r_{j1}^{**} — концентрация макроионов длины j , не участвовавших в реакции ПЦР.

Вероятность того, что макроион, участвовавший в реакции ПЦР, в момент времени t будет иметь длину j , есть

$$W_{j2} = \frac{r_{j2}^{**}}{r_0} = [1 - \rho(0, t)] U_j, \quad (27)$$

где r_{j2}^{**} — концентрация макромолекул длины j , участвовавших в реакции ПЦР; U_j — вероятность распределения макромолекул, образовавшихся за счет реакции ПЦР.

Как было показано выше $U_j = \frac{1}{j} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{-j}$. Используя формулы (26), (27) и (6) для концентрации макромолекул длины j в момент времени t , получим:

$$r_j^{**} = r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} = r_0 \rho(0, t) W_{j0} + r_0 [1 - \rho(0, t)] U_j; \quad (28)$$

$$r_j^{**} = r_0 \rho(0, t) W_{j0} + r_0 [1 - \rho(0, t)] \frac{1}{j} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{-j}; \quad (29)$$

Так как $\bar{j} \gg 1$, то в первом приближении, заменяя $1 + \frac{1}{j}$ функцией $e^{1/\bar{j}}$, получим

$$r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j/\bar{j}} + r_0 \rho(0, t) \left[W_{j0} - \frac{1}{j} e^{-j/\bar{j}} \right]. \quad (30)$$

Вероятность того, что макроион не примет участия в реакции ПЦР в интервале времени от 0 до t , есть

$$\rho(0, t) = \frac{r^{**}(t)}{r_0}, \quad (31)$$

где $r^{**}(t)$ — концентрация макроионов, не участвовавших в реакции ПЦР до t .

Для нахождения $r^{**}(t)$ на основании схемы (25) напишем уравнение для скорости изменения концентрации $r^{**}(t)$:

$$\frac{dr^{**}}{dt} = -4k_t r_0 \bar{j} r^{**}, \quad (32)$$

где $r_0 \bar{j}$ — концентрация мест атаки макроиона. Интегрированием (32) получим

$$r^{**} = r_0 e^{-4k_t r_0 \bar{j} t}. \quad (33')$$

Подставляя значение r_j^{**} из (33) в (31) для вероятности $\rho(0, t)$, находим

$$\rho(0, t) = e^{-4k_t r_0 \bar{j} t}. \quad (34)$$

На основании (34) формула (30) примет вид:

$$r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j\bar{j}} + r_0 e^{-4k_t r_0 \bar{j} t} \left[W_{j0} - \frac{1}{j} e^{-j\bar{j}} \right]. \quad (35)$$

Как видно из (35), в начале процесса ($t = 0$) $r_j^{**} = r_0 W_{j0}$, а в конце ($t \rightarrow \infty$) $r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j\bar{j}}$.

В частном случае, когда полимер в начале процесса имеет узкое Пуассоновское распределение:

$$W_{j0} = \frac{(\bar{j})^j}{j!} e^{-\bar{j}}, \quad (36)$$

из (35) получим:

$$r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j\bar{j}} + r_0 e^{-4k_t r_0 \bar{j} t} \left[\frac{(\bar{j})^j}{j!} e^{-\bar{j}} - \frac{1}{j} e^{-j\bar{j}} \right]. \quad (37)$$

Кривые функции числового r_j^{**} и весового $j r_j^{**}$ распределения полимера для разных значений k_t и при разных глубинах процесса приведены на рис. 5 и 6.

Как видно из рис. 5 и 6, полимер в начале процесса характеризуется распределением W_{j0} , в середине процесса W_{j0} и U_j , а в конце только U_j .

На основании (35) выведены для среднечисловой и средневесовой степеней полимеризации:

$$\bar{j}_n = \bar{j}, \quad \bar{j}_w = 2\bar{j} + e^{-4k_t r_0 \bar{j} t} (\bar{j}_{w0} - 2\bar{j}), \quad (38)$$

где \bar{j}_{w0} — средневесовая степень полимеризации в начале процесса:

$$\bar{j}_{w0} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 W_{j0}}{j}. \quad (39)$$

Как видно из (38), в начале процесса ($t = 0$) $\bar{j}_w = \bar{j}_{w0}$, а в конце ($t \rightarrow \infty$) $\bar{j}_w = 2\bar{j}$.

В частном случае, когда полимер в начале процесса имеет узкое Пуассоновское распределение (36) ($\bar{j}_{w0} = \bar{j}$), из (38) получим

$$\bar{j}_w / \bar{j} = 2 - e^{-4k_t r_0 \bar{j} t}. \quad (40)$$

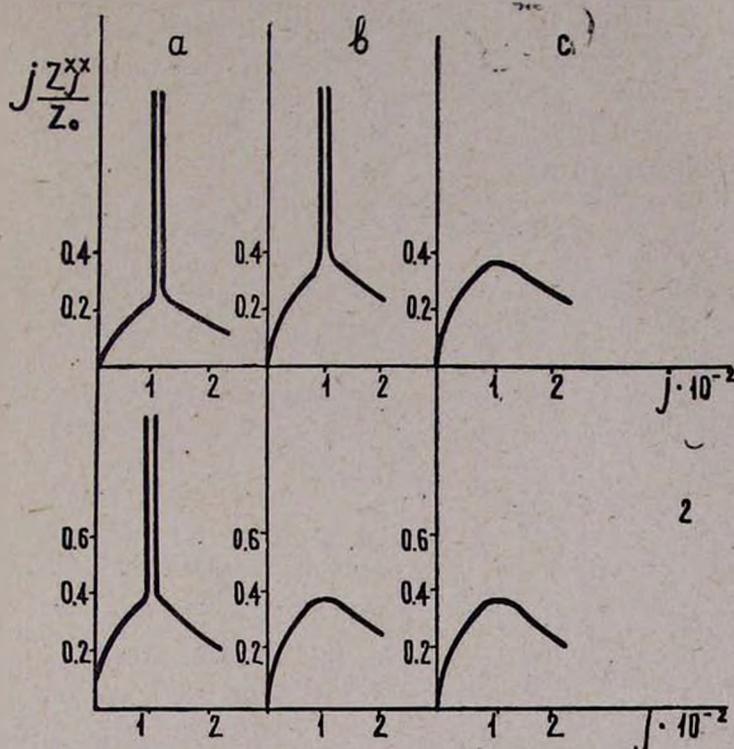


Рис. 6. Кривые зависимости весового распределения полимера от времени: 1 — $k_t = 0,1/4r_0 \bar{j}$; 2 — $k_t = 1/4r_0 \bar{j}$. а. $t=1$; б. $t=2$; в. $t=6$.

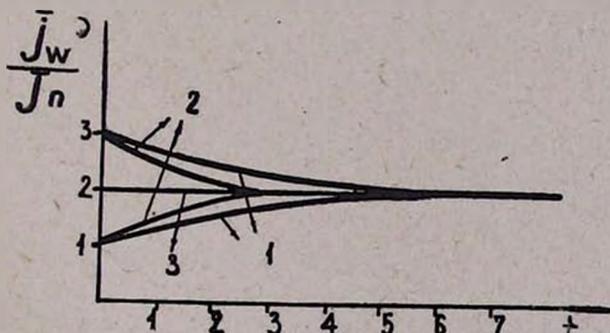


Рис. 7. Кривые зависимости отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисловой от времени: 1 — $k_t = 0,1/4r_0 \bar{j}$; 2 — $k_t = 1/4r_0 \bar{j}$; 3 — $k_t = 6/4r_0 \bar{j}$.

Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от времени при разных значениях k_t и \bar{j}_{w0} приведены на рис. 7. Как видим, средневесовая степень полимеризации в ходе процесса стремится к величине $\bar{j}_w = 2\bar{j}$.

ԽԶՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ (ԽՇՓ) ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԱՑՎՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՇԱԶԻՆՅԱՆ

Ստատիստիկական մեթոդի կիրառմամբ հաշված են պոլիմերների մոլեկուլա-կշռային բաշխումները իոնական պոլիմերման հետևյալ մեխանիզմների դեպքում՝

1. Միաժամանակ տեղի ունեն շղթայի աճ և ԽՇՓ ըստ (1) սխեմայի: Այս դեպքում երկու ակտիվ ծայրով և j երկարության մակրոիոնների կոնցենտրացիան (r^*)՝ արտահայտվում է (17), (18) և (19) բանաձևերի գումարով:

2. Տեղի ունի ԽՇՓ պատրաստի պոլիմերում (25); j երկարության երկակտիվ ծայրերով մակրոիոնների կոնցենտրացիան արտահայտվում է (35) բանաձևով:

Ստացված բանաձևերի հիման վրա հաշված են պոլիմերների միջին թրվային (\bar{J}_n) և միջին կշռային (\bar{J}_w) պոլիմերման աստիճանները՝ բանաձև (21) և (22) առաջին մեխանիզմի համար, և (38)՝ երկրորդի համար:

THE INFLUENCE OF CHAIN TRANSFER WITH RUPTURE, ON THE AVERAGE DEGREE OF POLYMERISATION AND THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS

A. A. SHAHINIAN

By statistical methods of calculation the influence of chain transfer and chain propagation with rupture on molecular weight distribution and on the degree of polymerisation for ionic polymerisation has been determined.

It has been shown that the molecular weight distribution obeys on experimental law.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. S. Entkoloryan, J. Polymer. Sci., 58, 1301 (1962).
2. К. А. Андрианов, Высокомолекул. соед., 6, 1362 (1969).
3. А. А. Шагинян, Арм. химв. ж., 26, 504 (1973).
4. С. П. Давтян, В. И. Иржак, А. И. Прихоженко, Б. А. Розенберг, Kinetics and Mechanism of Polyreacts, Preprints, 1/43, Budapest, 1969.
5. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 161, 154 (1965).