

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ,
 ПОЛУЧЕННЫХ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, ПРИ
 НАЛИЧИИ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПРИМЕСЯХ

А. А. ШАГИНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 I 1972

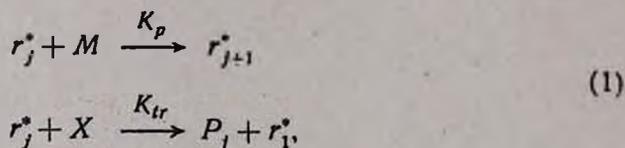
При помощи статистического метода расчета для механизма ионной полимеризации с наличием реакции передачи цепи на низкомолекулярные примеси к мономеру получены молекулярновесовые распределения как для макроионов так и для «неживых» макромолекул.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

По механизму с наличием реакции передачи цепи протекает анионная и катионная полимеризация целого ряда мономеров в присутствии воды, спиртов и т. д. [1—3].

В работе при помощи статистического метода расчета, изложенного в [4], получены закономерности изменения молекулярновесового распределения (МВР) и средних степеней полимеризации полимера в ходе процесса при наличии элементарного акта передачи цепи на примесях.

Рассматриваемый процесс можно представить следующей кинетической схемой:



где: M , X — текущая концентрация мономера и передатчика; K_p , K_{tr} — константы скоростей элементарных актов роста и передачи; r_j^* , P_j — концентрация макроионов и «неживых» макромолекул длины j .

Так как полимеризация протекает с мгновенным иницированием ($\xi = 0$), то, обозначая концентрацию макроионов через r_0 , согласно формуле (4) из [4], для концентрации макроионов длины j , иницированных в начале полимеризации, будем иметь

$$r_j^* = r_0 W_j(0, q) = r_{0p}(0, q) \frac{[\bar{j}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(0, q)} = r_{0p}(0, q) \delta[\bar{j}(0, q) - j], \quad (2)$$

где $W_j(0, q)$ — вероятность того, что при мгновенном иницировании и при наличии акта передачи макроион при выходе q будет иметь

длину j ; $\rho(0, q)$ — вероятность того, что в интервале выходов от 0 до q макроион не подвергнется передаче. \bar{j} -Функция принимает значения:

$$\bar{j}[\bar{j}(0, q) - j] = \begin{cases} 1 & \text{при } j = \bar{j}(0, q) \\ 0 & \text{при } j \neq \bar{j}(0, q) \end{cases}$$

$\bar{j}(0, q)$ — средняя длина макроионов при выходе q и инициированных в начале процесса.

Если предположить, что в узком интервале выходов от ξ до $\xi + d\xi$ в единице объема израсходовалось $dX(\xi)$ молекул передатчика, то за счет этого будут регенерироваться $dX(\xi)$ первичных макроионов r_1^* . Следовательно, для концентрации макроионов длины j , реинициированных за счет акта передачи, на основании формулы (5) из [4] будем иметь

$$\begin{aligned} r_{j2}^* &= - \int_{X_0}^{X(q)} W_j(\xi, q) dX(\xi) = \\ &= - \int_{X_0}^{X(q)} \rho(\xi, q) \frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)} dX(\xi) = - \frac{\rho(\xi, q) X'(\xi)}{\bar{j}'(\xi, q)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где ξ определится из соотношения $\bar{j}(\xi, q) = j$. $W_j(\xi, q)$ — вероятность того, что макроион, реинициированный при выходе ξ , при q будет иметь длину j ; $\rho(\xi, q)$ — вероятность того, что макроион в интервале выходов от ξ до q не подвергнется передаче; $\bar{j}(\xi, q)$ — средняя длина макроионов при выходе q , реинициированных при ξ ; $X'(\xi)$ и $\bar{j}'(\xi, q)$ — первые производные $X_0(\xi)$ и $\bar{j}(\xi, q)$ по ξ , X_0 и $X(q)$ соответственно концентрация передатчика в начале полимеризации и при выходе q . $\rho(\xi, q)$ можно определить как отношение концентрации макроионов, не участвовавших в интервале выходов от ξ до q в акте передачи к начальной концентрации макроионов:

$$\rho(\xi, q) = \frac{r^*(\xi, q)}{r_0}. \quad (4)$$

Предположив, что за счет передачи в интервале выходов от z до $z + dz$ образовалось $dX(z)$ „неживых“ макромолекул, то для их концентрации длины j получим:

$$\begin{aligned} P_j &= - \int_{X_0}^X \frac{r_{j1}^* + r_{j2}^*}{r_0} dX(z) = - \frac{\rho(0, q) X'(q)}{j}, \quad \text{где } 0 < j \leq \bar{j}(0, q) \\ &+ \int_{X_0}^X \frac{\rho(\xi, z)}{\bar{j}(\xi, z)} dX(z), \quad \text{где } 0 < j \leq \bar{j}(\xi, z) \end{aligned} \quad (5)$$

Для вычисления $\rho(\xi, q)$, $\bar{j}(\xi, q)$, $X(q)$ и $r^*(\xi, q)$ (концентрация макроионов, не принимавших участие в акте передачи в интервале выходов от ξ до q) воспользуемся кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{j}}{dt} &= K_p M & \frac{dM}{dt} &= -K_p r_0 M \\ \frac{dX}{dt} &= -K_{tr} r_0 X & \frac{dr^*}{dt} &= -K_{tr} r^* X \end{aligned} \quad (6)$$

Решая совместно систему (6) и воспользовавшись формулой (4), получим:

$$\begin{aligned} \bar{j}(\xi, q) &= \frac{M_0}{r_0} (q - \xi), & \rho(\xi, q) &= e^{-\frac{X_0}{r_0}[(1-\xi)^2 - (1-q)^2]} \\ X &= X_0 (1 - q)^2, & \varepsilon &= \frac{K_{tr}}{K_p} \end{aligned} \quad (7)$$

Подставляя (7) в (2), (3) и (5), находим:

$$\begin{aligned} r_{j1}^* &= r_0 e^{-\frac{X_0}{r_0} \left[1 - \left(1 - \frac{r_0}{M_0} j \right)^2 \right]}, & \text{где } j &= \frac{M}{r_0} q \\ r_{j2}^* &= \frac{r_0 X_0}{M_0} \varepsilon e^{-\frac{X_0}{r_0} \left[(1-q)^2 + \left(1-q + \frac{r_0}{M_0} j \right)^2 \right]} \cdot \left(1 - q + \frac{r_0}{M_0} j \right)^{\varepsilon-1}, & \text{где } 0 < j &\leq \frac{M_0}{r_0} q \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} P_j &= \frac{r_0 X_0}{M_0} \varepsilon e^{-\frac{X_0}{r_0} \left[1 - \left(1 - \frac{r_0}{M_0} j \right)^2 \right]} + & \text{где } 0 < j &\leq \frac{M_0}{r_0} q \\ &+ \frac{X_0^2}{M_0} \varepsilon \int_0^q e^{-\frac{X_0}{r_0} \left[(1-z)^2 + \left(1-z + \frac{r_0}{M_0} j \right)^2 \right]} \cdot \left(1 - z + \frac{r_0}{M_0} j \right)^{\varepsilon-1} dz, & \text{где } 0 < j &\leq \frac{M_0}{r_0} z \end{aligned}$$

Кривые функции числового и весового распределения полимера при разных значениях $\varepsilon = \frac{K_{tr}}{K_p}$ и при разных глубинах превращения приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, при механизме с передачей на примесях при малых относительных константах передачи ($K_{tr}/K_p < 1$) полимер имеет мономодальное распределение, которое в ходе полимеризации стано-

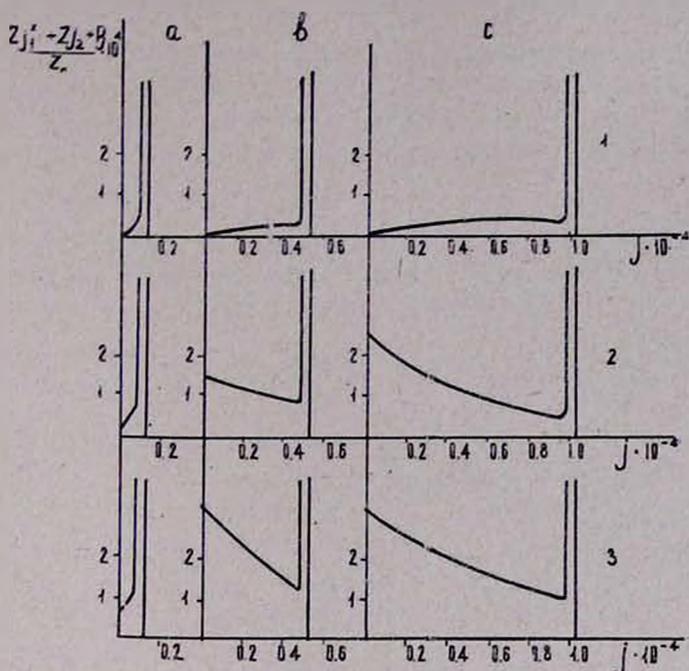


Рис. 1. Кривые зависимости числового распределения полимера от выхода полимера: 1 — $\varepsilon = \frac{K_{tr}}{K_p} = 0,1$; 2 — $\varepsilon = 1$; 3 — $\varepsilon = 2$; а) $q = 0,1$; б) $q = 0,5$; в) $q = 1,0$. $\frac{M_0}{r_0} = 10^4$; $\frac{r_0}{X_0} = 1$.

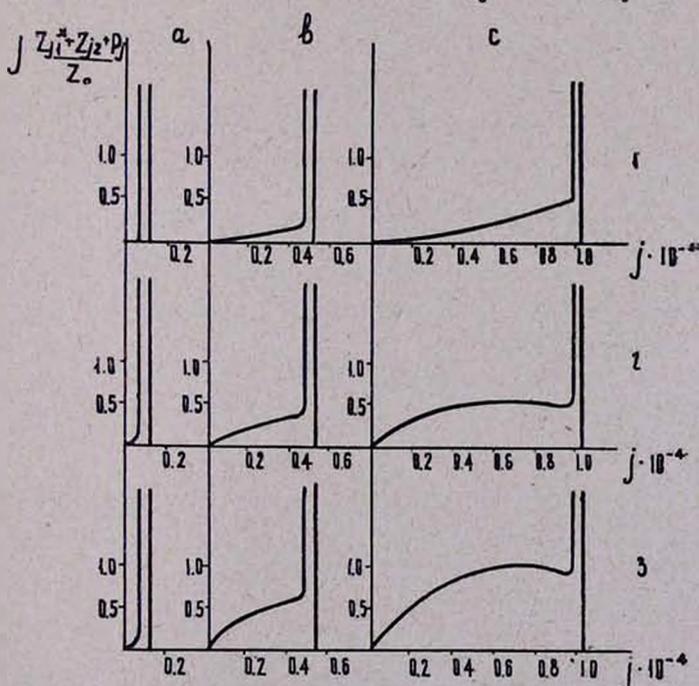


Рис. 2. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода полимера: 1 — $\varepsilon = \frac{K_{tr}}{K_p} = 0,1$; 2 — $\varepsilon = 1$; 3 — $\varepsilon = 2$; а) $q = 0,1$; б) $q = 0,5$; в) $q = 1,0$.

polymerisation, in the presence of impurities which favour chain transfer in monomers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Higashimura, T. Miyaota, S. Okamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **39**, 25 (1966).
2. M. Kučera, E. Spousta, *Makromol. Chem.*, **76**, 183 (1964).
3. A. L. Gatzke, *J. Polymer Sci., PA*, **7**, 228 (1969).
4. А. А. Шагинян, *Арм. хим. ж.* (в печати).
5. А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, *Kinetics and Mech. Polyreacts., Vol. 2, Preprs., Budapest*, 167—173, 1969.