

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, ПРИ НАЛИЧИИ РЕАКЦИИ МЕДЛЕННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ И ИНГИБИРОВАНИЯ

А. А. ШАГИНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 I 1972

Предложен статистический метод расчета МВР полимеров. Получены МВР полимеров для следующих механизмов ионной полимеризации: с медленным и быстрым иницированием и с ингибированием на примесях.

На основании полученных МВР вычислены средние степени полимеризации.

Рис. 6, библи. ссылок 3.

Как для выявления механизма полимеризации, так и для связывания свойств полимера с процессом его образования большое значение имеет выяснение влияния отдельных элементарных реакций на молекулярновесовое распределение (МВР) и средние молекулярные веса (МВ) полимера.

Данные, имеющиеся в литературе, относятся к простейшим механизмам ионной полимеризации с постоянством концентрации реагентов в ходе полимеризации. Для более сложных механизмов ионной полимеризации примененные методы и подходы к решению кинетических задач не приводят к удовлетворительным данным.

В настоящей работе предлагается общий статистический метод расчета МВР и МВ полимера в связи с кинетикой его образования при переменных концентрациях реагентов.

При простейшем механизме ионной полимеризации с мгновенным иницированием и при отсутствии гибели макроионов вероятность получения макроиона длины j есть

$$\frac{(\bar{j})^j}{j!} e^{-\bar{j}}, \quad (1)$$

где $\bar{j}$ — средняя длина макроиона.

Обозначая вероятность того, что макроион, иницированный при выходе ξ , не погибнет в интервале выходов от ξ до q через $p(\xi, q)$, для вероятности образования макроиона длины j получим:

$$W_j(\xi, q) = p(\xi, q) \frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)}. \quad (2)$$

Функцию $\rho(\xi, q)$ можно представить в виде отношения концентрации макроионов, не погибших в интервале выходов от ξ до q , к общей концентрации макроионов при выходе ξ :

$$\rho(\xi, q) = \frac{r^*(\xi, q)}{r^*(\xi)} \quad (3)$$

Так как функция $\frac{[\bar{J}(\xi, q)]^j}{J} e^{-\bar{J}(\xi, q)}$ описывается кривой с узким максимумом, симметричным относительно точки $j = \bar{J}(\xi, q)$, то в первом приближении ее можно заменить δ -функцией:

$$\delta[j(\xi, q) - j] = \begin{cases} 1 & \text{при } j = \bar{j}(\xi, q) \\ 0 & \text{при } j \neq \bar{j}(\xi, q) \end{cases} \quad (4)$$

Следовательно:

$$W_j(\xi, q) = \delta(\xi, q) \delta[\bar{j}(\xi, q) - j]. \quad (5)$$

На основании (4) для ниже приведенного интеграла получим:

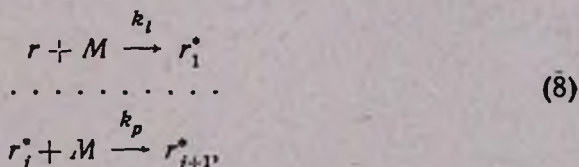
$$\int_0^q \delta(\xi, q) \delta[\bar{j}(\xi, q) - j] d\xi = \frac{\rho(\xi, q)}{j'(\xi, q)}, \quad (6)$$

где $\bar{J}'(\xi, q)$ — первая производная $\bar{J}(\xi, q)$ по ξ , ξ , определяется из условия:

$$\bar{j}(\xi, q) = j. \quad (7)$$

С помощью изложенного метода проанализируем механизмы ионной полимеризации: с медленным иницированием и с ингибированием на примесях.

Медленное инициирование и рост макромолекул. По данному механизму протекает анионная полимеризация ряда мономеров [1]. Его можно представить следующей схемой:



где r и M — текущая концентрация инициатора и мономера, k_i и k_p — соответственно константы инициирования и роста. Так как гибель макроионов отсутствует ($p = 1$), то предполагая, что в узком интервале выходов от ξ до $\xi + d\xi$ в единице объема образовалось $-dr(\xi)$ макроионов, из формул (5) и (6) для концентрации макроионов длины j при выходе q получим:

$$\begin{aligned}
 r_j^* &= - \int_{r_0}^{r(q)} W_j(\xi, q) dr(\xi) = - \int_{r_0}^{r(q)} \frac{[\bar{j}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(\xi, q)} dr(\xi) = \\
 &= - \int_0^q r'(\xi) \delta[\bar{j}(\xi, q) - j] d\xi = - \frac{r'(\xi)}{\bar{j}'(\xi, q)}, \quad (9)
 \end{aligned}$$

где r_0 и $r(q)$ — соответственно концентрация инициатора в начале полимеризации и при выходе q , ξ , определяется из (7).

Так как на основании схемы (8) скорости изменения $\bar{j}$, концентрации инициатора и мономера описываются уравнениями

$$\frac{d\bar{j}}{dt} = k_p M, \quad \frac{dr}{dt} = -k_i r M, \quad \frac{dM}{dt} = -k_p(r_0 - r)M \quad (10)$$

(где $r_0 - r = r^*$ — концентрация макроионов в данный момент), то решением системы (10) получим:

$$\bar{j} = \frac{1}{\Phi} \ln \frac{r(\xi)}{r(q)}. \quad (11)$$

$$1 - \frac{r}{r_0} - \ln \frac{r_0}{r} = - \frac{M_0}{r_0} \Phi q, \quad (12)$$

где $q = \frac{M_0 - M}{M_0}$ — выход полимера, $\Phi = \frac{k_i}{k_p}$. Подставляя значение $\bar{j}(\xi, q)$ из (11) в (9) и учитывая (7), для r_j^* находим:

$$r_j^* = \Phi r(q) e^{\Phi j}, \quad (13)$$

где j меняется в пределах $0 < j \leq \frac{1}{\Phi} \ln \frac{r_0}{r(q)}$. В (13) r определяется из трансцендентного уравнения (12).

На основании (13) для среднечисловой $\bar{j}_n$ и средневесовой $\bar{j}_w$ степеней полимеризации получим*:

$$\begin{aligned}
 \bar{j}_n &= \frac{M_0}{r_0} \frac{q}{1 - r(q)/r_0} \\
 \bar{j}_w &= \frac{1}{\Phi} \left[\frac{(\ln r_0/r)^2}{\frac{M_0}{r_0} \Phi q} - 2 \right]. \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$* \quad \bar{j}_n = \frac{\int_0^\infty j r_j^* dj}{\int_0^\infty r_j^* dj},$$

$$\bar{j}_w = \frac{\int_0^\infty j^2 r_j^* dj}{\int_0^\infty j r_j^* dj}.$$

Кривые функции весового распределения полимера ($j r_j^*$) при разных выходах, а также кривые зависимости $\bar{J}_n$ и $\bar{J}_w$ от выхода полимера для разных значений $\Phi = \frac{k_i}{k_p}$ приведены на рис. 1, 2 и 3.

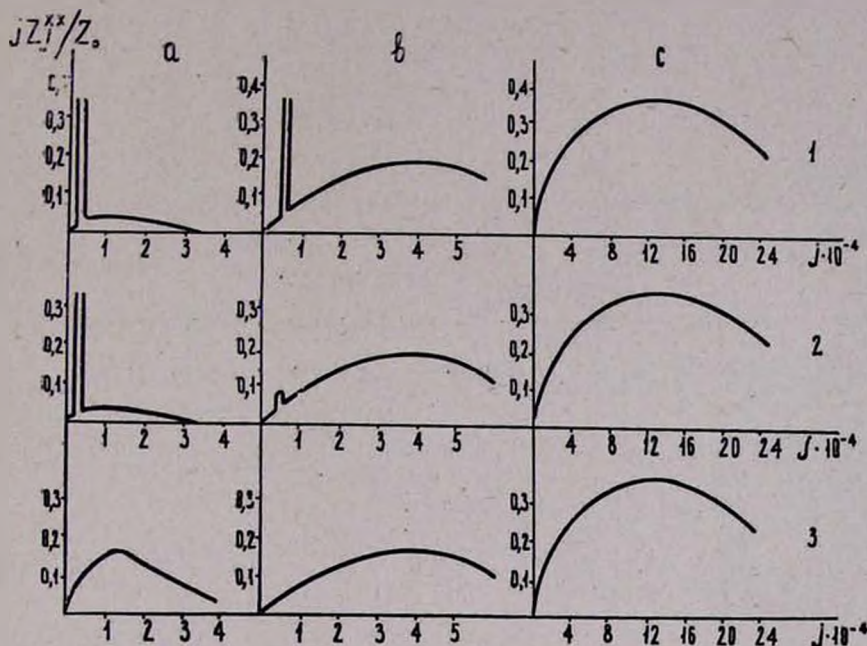


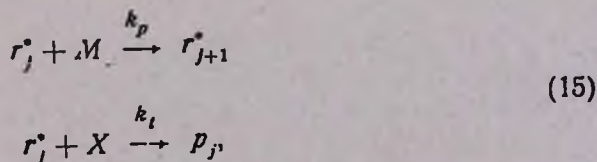
Рис. 1. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода: 1 — $\Phi = k_i/k_p = 10^{-5}$; 2 — $\Phi = 10^{-4}$; 3 — $\Phi = 10^{-3}$. а — $q = 0,1$; б — $q = 0,5$;

с — $q = 1,0$. $\frac{M_0}{r_0} = 10^5$.

Как видно из рис. 1, 2 и 3, с уменьшением k_i/k_p и с увеличением глубины полимеризации МВР полимера становится шире, что сопровождается ростом $\bar{J}_n$ и $\bar{J}_w$. Приведенные данные показывают, что при $\frac{k_i}{k_p} = 10^{-3}$ полимер практически является монодисперсным.

Мгновенное иницирование и ингибирование на примесях. По механизму с ингибированием протекает ионная полимеризация в присутствии кислот, углекислого газа и т. д. [2, 3].

Рассматриваемый процесс можно представить следующей кинетической схемой:



где p_j и X — соответственно концентрация „неживых“ макромолекул длины j и ингибитора, k_i — константа скорости ингибирования.

Так как в рассматриваемом механизме иницирование мгновенное, то, обозначая концентрацию инициатора или макроионов через r_0 из формул (5) и (6) для концентрации макроионов длины j при выходе q , получим:

$$\begin{aligned} r_j^* &= r_0 W_j(0, q) = r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{j}(0, q)]^j}{j!} \cdot e^{-\bar{j}(0, q)} = \\ &= r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{j}(0, q) - j]}{j!}, \end{aligned} \quad (16)$$

где j меняется в пределах $0 < j \leq \bar{j}(0, q)$.

На основании формулы (3), вероятность того, что макроион не погибнет до выхода q есть

$$\rho(0, q) = \frac{r_0 - (X_0 - X)}{r_0}, \quad (17)$$

где X_0 — концентрация ингибитора в начале полимеризации.

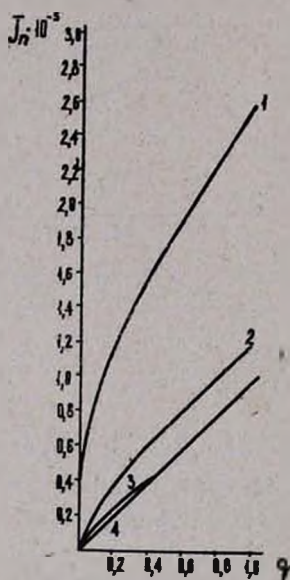


Рис. 2. Кривые зависимости среднечисловой степени полимеризации от выхода: 1 — $\Phi = k_i/k_p = 10^{-6}$; 2 — $\Phi = 10^{-5}$; 3 — $\Phi = 10^{-4}$; 4 — $\Phi = 10^{-3}$. $\frac{M_0}{r_0} = 10^3$.

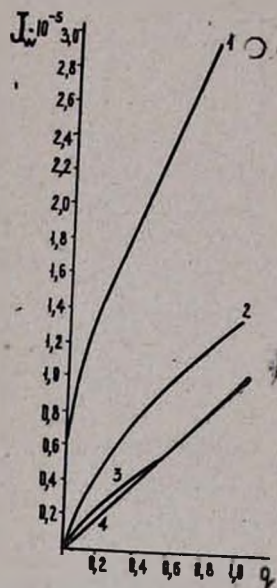


Рис. 3. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода: 1 — $\Phi = k_i/k_p = 10^{-6}$; 2 — $\Phi = 10^{-5}$; 3 — $\Phi = 10^{-4}$; 4 — $\Phi = 10^{-3}$; $\frac{M_0}{r_0} = 10^3$.

Если в узком интервале выходов $z - z + dz$ в единице объема израсходовалось $-dX(z)$ молекул ингибитора, то для концентрации „неживых“ j -меров при выходе q получим:

$$P_j = - \int_{X_0}^{X(z)} \frac{[\bar{j}(0, z)]^j}{j!} e^{-\bar{j}(0, z)} dX(z). \quad (18)$$

Введя в (18) δ -функцию и используя (5), будем иметь:

$$P_j = \frac{X'(z)}{\bar{j}'(0, z)}, \quad (19)$$

где z определяется из условия $\bar{j}(0, z) = j$.

Для вычисления $\rho(0, q)$, $X(q)$ и $\bar{j}(0, q)$ воспользуемся уравнениями скоростей изменения $\bar{j}$, X и M .

$$\frac{d\bar{j}}{dt} = k_p M, \quad \frac{dX}{dt} = -k_t r^* M, \quad \frac{dM}{dt} = -k_p r^* M \quad (20)$$

Для интересных частных случаев из (16), (17), (18) и (20) получим:

1. Начальные концентрации инициатора и ингибитора равны ($r_0 = X_0$)

$$r_j^* = r_0 \left[1 - j \frac{r_0}{M_0} (1 - \varepsilon) \right]^{1/(1-\varepsilon)},$$

где j принимает значения $j = \frac{M_0}{r_0(1-\varepsilon)} [1 - (1-q)^{1-\varepsilon}]$

$$P_j = \frac{r_0^2}{M_0} \varepsilon \left[1 - j \frac{r_0}{M_0} (1-q) \right]^{2\varepsilon/(1-\varepsilon)} \quad (21)$$

и меняется в пределах $0 < j \leq \frac{M_0}{r_0(1-\varepsilon)} [1 - (1-q)^{1-\varepsilon}]$.

$$\text{В (21) } \varepsilon = \frac{k_t}{k_p}.$$

На основании (21) для $\bar{j}_n$ и $\bar{j}_w$ получим:

$$\bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} q$$

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

$$2. \varepsilon = \frac{k_t}{k_p} = 1$$

$$r_j^* = r_0 \left[1 - \frac{r_0}{X_0} (1 - e^{-\frac{X_0}{M_0} j}) \right],$$

где j принимает значения

$$j = -\frac{M_0}{X_0} \ln \left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right) \quad P_j = \frac{X_0 r_0}{M_0} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{M_0} j} \quad (23)$$

и меняется в пределах $0 < j \leq -\frac{M_0}{X_0} \ln \left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right)$.

На основании (23) для $\bar{j}_n$ и $\bar{j}_w$ получим:

$$\bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} q$$

$$\bar{j}_w = \frac{M_0 r_0}{X_0^2} \left[\frac{X_0}{r_0} + \frac{\left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right) \ln \left(1 - \frac{X_0}{r_0} q \right)}{q} \right]. \quad (24)$$

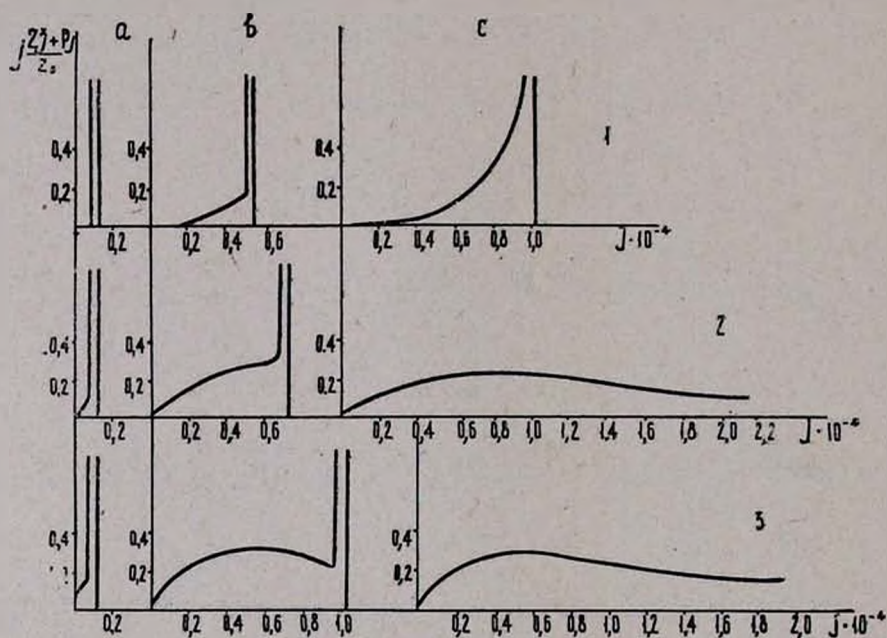


Рис. 4. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода: 1 — $\varepsilon = k_t/k_p = 0,1$; 2 — $\varepsilon = 1,0$; 3 — $\varepsilon = 2,0$. а — $q = 0,1$; б — $q = 0,5$; с — $q = 1,0$.

$$\frac{M_0}{r_0} = 10^4, \quad \frac{X_0}{r_0} = 1.$$

Кривые функции весового распределения полимера ($j r_j^* + j P_j$) при разных выходах, а также кривые зависимости $\bar{j}_w$ от выхода полимера при разных значениях $\varepsilon = \frac{k_t}{k_p}$ приведены на рис. 4 и 5.

Как видим, полимер, полученный при малых значениях отношения k_t/k_p в течение всего процесса полимеризации имеет мономодальное распределение, которое становится все шире с глубиной полимеризации. При $\frac{k_t}{k_p} \geq 1$ полимер имеет бимодальное распределе-

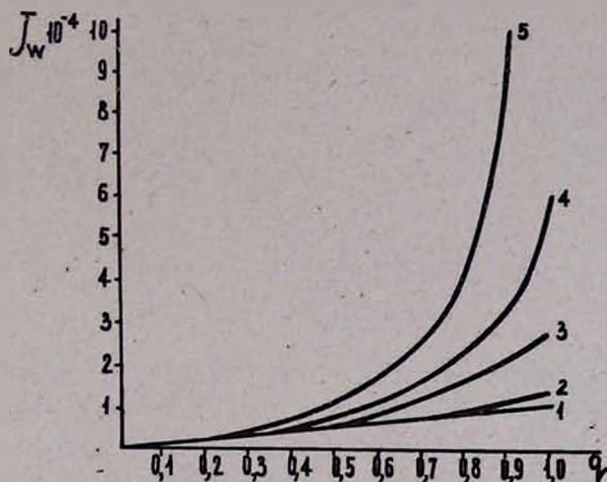


Рис. 5. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода: 1— $\varepsilon=k_t/k_p=0$; 2— $\varepsilon=0,5$;

3— $\varepsilon=1,0$; 4— $\varepsilon=2,0$; 5— $\varepsilon=3,0$. $\frac{M_0}{r_0} = 10^4$, $\frac{X^0}{r_0} = 1$.

ние, в конце полимеризации переходящее в мономодальное. Соответственно этому, с ростом k_t/k_p резко растет $\bar{J}_w$ (при постоянном выходе), что связано с удлинением макроионов. Одновременно из-за постоянства концентрации макромолекул в системе $\bar{J}_m$ в ходе всего процесса линейно растет с выходом полимера и не зависит от концентрации ингибитора и от k_t/k_p .

ԻՌԻԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՄԲ, ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԴԱՆԴԱԴ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ
ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿՄԱՆ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ՄՈԼԵԿՈԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՈՒՄԸ ԵՎ ՄԻՋԻՆ ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ
ԿՇԻՌՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՑԱՆ

Առաջարկված է պոլիմերների մոլեկուլա-կշռային բաշխումը (ՄԿԲ) հաշվելու ստատիստիկ եղանակ, որի էությունը կայանում է հետևյալում: Տրանկացած ձևով ստացված պոլիմերի ՄԿԲ-ն կարելի է տարրալուծել մինչև

$$\text{ամենապարզ Պուասսոնյան բաշխումը, } \frac{(\bar{J})^j}{j!} e^{-\bar{J}}$$

Այս եղանակով, դանդաղ հարուցմամբ ստացված պոլիմերի ՄԿԲ-ն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$r_j^* = - \int_{r_0}^r \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} d\xi$$

Արագ հարուցման և շղթայի խզման պայմաններում ստացված պոլիմերի ՄԿԲ-ն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$r_j^* = r_{0p}(0, q) \frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}$$

$$P_j = - \int_{X_0}^X \frac{[\bar{J}(0, z)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, z)} dX(z),$$

որտեղ r_j^* և P_j j -երկարություն մակրոիոնների և «մահացած» մակրոմոլեկուլների կոնցենտրացիաներն են համակարգում r -ը և X -ը՝ հարուցիչի և շղթան խզող նյութի կոնցենտրացիաներն են, $\bar{J}(\xi, q)$ պոլիմերի ելքում հարուցված և մինչև q ելքը աճած մակրոիոնների միջին պոլիմերացման աստիճանն է, $p(0, q)$ — հավանականությունն է այն բանի, որ 0-ից մինչև q ելքը մակրոիոնը չի խզվի: Նշված մեծությունների արժեքները հաշվվում են կինետիկական սխեմաներից:

Ստացված ՄԿԲ-երի հիման վրա հաշված են նաև պոլիմերացման միջին աստիճանները:

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AND AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS OF POLYMERS, OBTAINED BY THE IONIC POLYMERISATION IN PRESENCE OF SLOW INITIATION AND TERMINATION REACTIONS

A. A. SHAHINIAN

By statistical methods the molecular weight distribution and average molecular weights of polymers have been calculated for two cases of ionic polymerisation.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Ерусалимский, «Ионная полимеризация полярных молекул», Изд. Наука, Л., 1970.
2. Л. П. Бабкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопан, Высокомолекулярные соединения, 5, 1953 (1963).
3. Я. Мейзлик, Канд. дисс., Брно, 1960.