

УДК 541.127

ХИМИЯ

С. В. КОЗЛОВ, С. Л. КАМЕНОМОСТСКАЯ, А. А. ОВЧИННИКОВ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ОБРЫВА И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В последнее десятилетие был экспериментально обнаружен диффузионный контроль реакции обрыва в радикальной полимеризации метилметакрилата, *n*-бутилакрилата и ряда других мономеров в среде с вязкостью от 10^{-1} до 10^2 сП (1). Анализ диффузионной кинетики обрыва показал, что эффективная константа скорости реакции обрыва является функцией длины реагирующих макрорадикалов (2-5). В связи с этим, как указано в (6), представляет интерес вопрос о влиянии диффузионной кинетики обрыва в радикальной полимеризации на молекулярновесовое распределение полимера (м.в.р.).

Как было показано ранее (5), м.в.р. макрорадикалов стационарного процесса с учетом зависимости констант полимеризации от длины макрорадикалов дается уравнением

$$-k_p M \frac{d(\psi_j R_j)}{dj} - k_o R_j \int_1^{\infty} f_{ji} R_i di = 0, \quad (1)$$

где M и R_j — концентрации мономера и макрорадикалов длины j ; k_p и k_o — истинные константы скорости роста и обрыва; ψ_j и f_{ji} — множители, учитывающие зависимость эффективных констант от длины макрорадикалов.

Полная концентрация радикалов C_0 определяется соотношением

$$W_{ин} = k_o \int_{j=1}^{\infty} R_j dj \int_{i=1}^{\infty} f_{ij} R_i di, \quad (2)$$

где $W_{ин}$ — скорость инициирования.

Используя уравнение (1), получаем выражение для полной концентрации радикалов

$$C_0 = W_{ин} / \psi_1 k_p M r_1 \quad (3)$$

или в более привычном виде

$$C_0 = \sqrt{W_{ин} \alpha / k_o \psi_1 r_1}, \quad (3a)$$

где $\alpha = k_o C_0 / k_p M$, $r_1 = R_1 / C_0$ и $\alpha / r_1 \approx 1$.

Очевидно, скорость полимеризации

$$V = k_p M \int_{j=1}^{\infty} \psi_j R_j dj. \quad (4)$$

Наконец, средняя длина полимерных цепей

$$P = \frac{1}{\frac{1}{2}(1 + \lambda)} \frac{\int_{j=1}^{\infty} \psi_j r_j dj}{\psi_1 r_1}, \quad (5)$$

где λ — доля макрорадикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования.

Ниже приводятся метод и результаты расчета м.в.р. для случая, когда $\psi_j = 1$ и описывающий диффузионный контроль обрыва множитель f_{ji} да-

ется выражением, полученным ранее (5):

$$f_{ji} = \frac{3(j+i)^{1/2}}{p^2} \frac{p(j+i)^{-1/4} \operatorname{cth} p(j+i)^{-1/4} - 1}{1 + \Delta \{p(j+i)^{-1/4} \operatorname{cth} p(j+i)^{-1/4} - 1\}}, \quad (6)$$

где j и i — длины реагирующих макрорадикалов $p = \sqrt[3]{3^{1/2} k_0 / 4\pi (3\pi^{1/2} / 4)^{1/3} l_{\text{пр}} D_1}$, $l_{\text{пр}}$ — приведенная длина связи, D_1 и D_2 — коэффициенты взаимной диффузии клубков макрорадикалов внутри и вне области их перекрывания; $\Delta = D_1 / D_2$. Формула (6) справедлива для θ -точки.

Таблица 1

Ширина м. в. р. неактивного полимера ($\frac{b_1}{b_2}$)

$\Delta \backslash 3\alpha p^4$	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
10^{-4}	1,996 1,494	1,993 1,492	1,982 1,485	1,957 1,469	1,911 1,437	1,851 1,390
10^{-3}	1,996 1,494	1,993 1,492	1,982 1,485	1,957 1,468	1,911 1,437	1,850 1,389
10^{-2}	1,996 1,494	1,992 1,492	1,982 1,485	1,955 1,467	1,908 1,435	1,844 1,384
10^{-1}	1,995 1,493	1,990 1,490	1,975 1,480	1,940 1,457	1,879 1,414	1,794 1,345

Перепишем уравнение (1) в виде

$$-\frac{dw(x)}{dx} - w(x) \int_0^{\infty} f_1(x, y) w(y) dy = 0, \quad (7)$$

где

$$x = j/p^4, \quad y = i/p^4, \quad w = 3\alpha p^8 r, \quad f_1 = f/3 \text{ и } \int_0^{\infty} w(x) dx = 3\alpha p^4.$$

Уравнение (7) решали методом последовательных приближений. В качестве первого приближения взята функция $w^1(y) = 3\alpha^2 p^8 e^{-\alpha p^4 y}$, причем

Концентрация радикалов $w(0)$

Таблица 2

$\Delta \backslash 3\alpha p^4$	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
10^{-4}	$0,327 \cdot 10^{-4}$	$0,325 \cdot 10^{-2}$	0,318	$0,299 \cdot 10^2$	$0,261 \cdot 10^4$	$0,203 \cdot 10^6$
10^{-3}	$0,327 \cdot 10^{-4}$	$0,324 \cdot 10^{-2}$	0,318	$0,299 \cdot 10^2$	$0,261 \cdot 10^4$	$0,202 \cdot 10^6$
10^{-2}	$0,327 \cdot 10^{-4}$	$0,324 \cdot 10^{-2}$	0,317	$0,298 \cdot 10^2$	$0,258 \cdot 10^4$	$0,199 \cdot 10^6$
10^{-1}	$0,326 \cdot 10^{-4}$	$0,323 \cdot 10^{-2}$	0,313	$0,287 \cdot 10^2$	$0,237 \cdot 10^4$	$0,170 \cdot 10^6$

достаточно было нескольких итераций. Используя полученные значения $w(x)$, рассчитаны функции распределения неактивного полимера:

$$\gamma_1(x) = w(x) \int_0^{\infty} f_1(x, y) w(y) dy \Big/ \int_0^{\infty} w(x) dx \int_0^{\infty} f_1(x, y) w(y) dy, \quad (8a)$$

$$\gamma_2(x) = \int_0^x f_1(x-y, y) w(y) w(x-y) dy \Big/ \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} f_1(x-y, y) w(y) w(x-y) dy \quad (8b)$$

и ширина этих функций

$$b = \int_0^{\infty} \gamma(x) x^2 dx \cdot \int_0^{\infty} \gamma(x) dx \Big/ \left[\int_0^{\infty} \gamma(x) x dx \right]^2.$$

Формула (8а) описывает обрыв путем диспропорционирования, (8б) — соединения макрорадикалов. Некоторые результаты расчета в зависимости от значений параметров $3\alpha p^4$ и Δ приведены в табл. 1 и 2. Все расчеты были проведены на ЭВМ*.

Как видно из таблиц, сужение м.в.р. неактивного полимера относительно классического, изменение концентрации макрорадикалов, скорости и средней степени полимеризации значительно больше при увеличении параметра $3\alpha p^4$, чем Δ . Для полимеризации метилметакрилата при $k_0 = 10^7$ л/моль·сек, $D_1 = 10^{-11}$ см²/сек, $\alpha = 0,3 \cdot 10^{-3}$, $l_{\text{ср}} = 4,6 \text{ \AA}$ получим $3\alpha p^4 \approx 10^3$. На рис. 1 и 2 приведены графики м.в.р. неактивного полимера при $3\alpha p^4 = 10^3$ и $\Delta = 0,1$ для диспропорционирования и соединения макрорадикалов.

В заключение отметим, что в нашем расчете использовалось допущение, что D_2 не зависит от длины макрорадикалов j и i . Учет этой зависимости дает для параметра Δ выражение

$$\Delta = 9/2 \frac{\eta k_0}{RT} \frac{(xy)^{1/2}}{x^{1/2} + y^{1/2}},$$

где η — вязкость среды. Например, $(9/2)(\eta k_0/RT) = 10^{-2}$ для $\eta = 0,5$ сп, $k_0 = 10^7$ л/моль·сек и $T = 300^\circ \text{ К}$. Расчет показал, что функция $f_1(x, y)$ в этом случае практически совпадает с использованной в расчете при $\Delta = 10^{-3}$. Кроме того, как видно из табл. 1 и 2, результаты слабо зависят от значения параметра Δ .

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., 81, 1339 (1959); A. M. North, G. A. Reed, J. Polym. Sci., A1, 1311 (1963). ² S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., 84, 935 (1962); A. M. North, Macromol. Chem., 83, 15 (1965). ³ R. D. Burkhardt, J. Polym. Sci., A3, 883 (1965). ⁴ X. С. Багдасарьян, Высокомолек. соед., 9Б, 10 (1967). ⁵ С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколомян, Высокомолек. соед., A12, № 5 (1970). ⁶ X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.

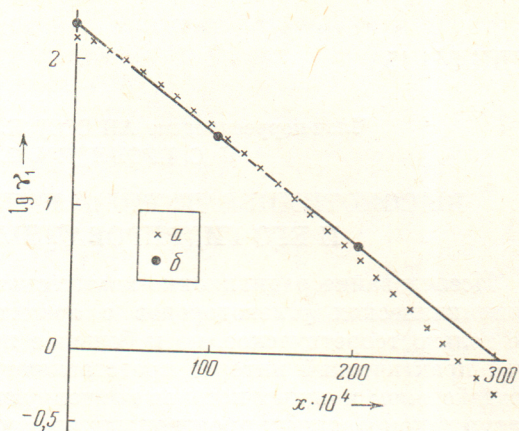


Рис. 1. М.в.р. при диспропорционировании макрорадикалов. а — диффузионный контроль, $3\alpha p^4 = 10^3$ и $\Delta = 0,1$; б — нет диффузионного эффекта

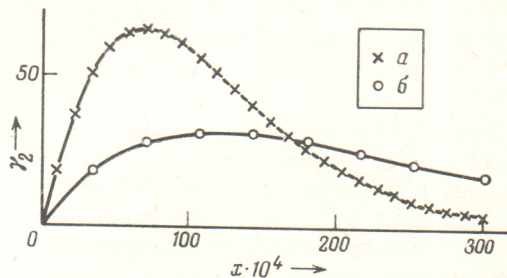


Рис. 2. М.в.р. при соединении макрорадикалов. а и б — то же, что на рис. 1

* Авторы выражают благодарность Р. В. Новиковой за участие в расчете на ЭВМ.