

А. О. ТОНОЯН, С. П. ДАВТЯН, Б. А. РОЗЕНБЕРГ, В. И. ИРЖАК,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРИ ОБРАТИМОСТИ РОСТА ЖИВЫХ ЦЕПЕЙ

Процессы ионной полимеризации гетероциклов и других соединений, приводящих к образованию гетероцепных полимеров, часто носят обратимый характер, что, как известно^(1, 2), в конечном счете приводит к установлению равновесного молекулярно-весового распределения. Для гетероцепных полимеров весьма характерным являются также различного рода обменные⁽³⁻⁹⁾ и деструктивные⁽¹⁰⁾ реакции, которые также приводят к установлению в системе наиболее вероятного молекулярно-весового распределения. При решении кинетических задач, связанных как с нахождением молекулярно-весовых распределений, так и с нахождением законов изменения молекулярных весов, при протекании указанных реакций и при обратимом характере роста цепей часто возникают большие математические трудности, поскольку требуется решить систему нелинейных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами.

Целью настоящей работы является нахождение молекулярно-весового распределения по ходу полимеризации при учете обратимости роста цепей и определение условия, при котором пренебрежение обратимости приводит к сравнительному облегчению решения соответствующих задач, когда в полимеризационной системе помимо роста цепей могут протекать различные побочные реакции (обменные реакции, деструктивные реакции и т. д.).

Процесс, учитывающий обратимость роста живых цепей, схематически можно представить следующим образом:

$$R_j + M \rightleftharpoons R_{j+1}, \quad (1)$$

где R_j — концентрация активных j -меров, M — текущая концентрация мономера.

Система дифференциальных уравнений, описывающая изменение j -меров по схеме (1), записывается:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{d\tau} &= -\frac{M(\tau)}{C_0} + \varepsilon \frac{R_2}{C_0}; \\ \dots &\dots \\ \frac{dR_j}{d\tau} &= \frac{M(\tau)}{C_0} (R_{j-1} - R_j) - \frac{\varepsilon}{C_0} (R_j - R_{j+1}); \quad j = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация катализатора, $\varepsilon = K_s / K_p$ — отношение констант скорости деполимеризации цепей к константе скорости роста цепей, $d\tau = K_p C_0 dt$. Решение системы (2) удобнее искать в виде отношения \bar{P}_w / \bar{P}_n , где \bar{P}_w — средневесовой молекулярный вес, \bar{P}_n — среднечисловой молекулярный вес, которое служит характеристикой молекулярно-весового распределения. Умножая систему (2) на j , j^2 и просуммировав по всем j -мерам, получим следующие дифференциальные уравнения:

$$d \sum_1^{\infty} j R_j / d\tau = \frac{M(\tau)}{C_0} \sum_1^{\infty} R_a - \frac{\varepsilon}{C_0} \left(\sum_1^{\infty} R_a - R_1 \right); \quad (3)$$

$$d \sum f^2 R_j / d\tau_i = \frac{M(\tau)}{C_0} \left(2 \sum_1^\infty a R_a + \sum_1^\infty R_a \right) - \frac{\varepsilon}{C_0} \left[2 \sum_1^\infty a R_a - \left(\sum_1^\infty R_a + R_1 \right) \right]. \quad (4)$$

Решение уравнений (3), (4) с учетом

$$dM/d\tau = -(M - \varepsilon), \quad \sum_1^\infty R_a = C_0, \quad aM_0 = M_0 - M, \quad (5)$$

где α — глубина превращения, и при допущении, что уже при небольших глубинах полимеризации концентрация R_1 мала по сравнению с $\sum R_a$,

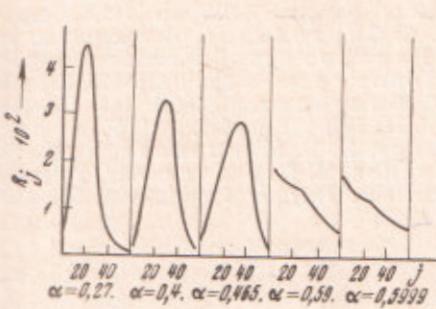


Рис. 1

Рис. 1. Изменение молекулярно-весового распределения с глубиной полимеризации, при $M_0 = 10$ мол/л, $\varepsilon = 4$ мол/л и $C_0 = 10^{-2}$ мол/л

Рис. 2. Изменение отношения P_w / P_N . 1 — рассчитанное по (6), 2 — из данных рис. 1 при $M_0 = 10$ мол/л, $\varepsilon = 4$ мол/л, $C_0 = 10^{-2}$ мол/л

позволяет среднечисловой и средневесовой молекулярные веса представить в следующем виде:

$$\bar{P}_W = 1 + \frac{aM_0}{C_0} - \frac{\varepsilon C_0}{a^2 M_0^2} \ln \left(1 - \frac{aM_0}{M_0 - \varepsilon} \right), \quad (6)$$

$$\bar{P}_N = aM_0 / C_0. \quad (6)$$

Решение системы (2) с учетом (4) на ЭВМ-20 без сделанного приближения представлено на рис. 1, из которого следует, что молекулярно-весовое распределение полимера является узким, пуссоновским до самых глубоких стадий полимеризации и лишь при значениях глубины полимеризации, близких к равновесному, оно расширяется до экспоненциального.

Хорошее совпадение кривой 1 (рис. 2), рассчитанной по выражениям (6) и кривой 2 (рис. 2), рассчитанной на основании рис. 1, говорит в пользу сделанного предположения при данных начальных условиях реакции.

В последние годы в ряде работ (11-13) экспериментально показано, что отношение \bar{P}_w / \bar{P}_N при обратимой полимеризации при условии мгновенного инициирования, когда в полимеризационной системе не протекают подобные реакции, действительно остается близким к 1 до больших глубин превращения.

Таким образом, тот факт, что молекулярно-весовое распределение полимера при обратимом характере роста живых цепей является пуссоновским, т. е. закон изменения средневесового молекулярного веса описывается законом изменения среднечислового молекулярного веса, дает повод предполагать, что при решении задач, связанных с нахождением молекулярно-весовых распределений или с нахождением законов

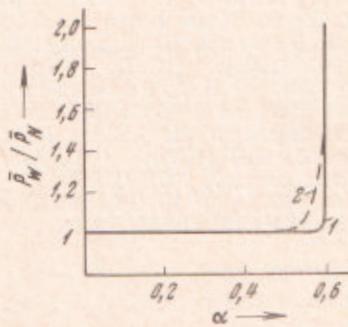


Рис. 2

изменения молекулярных весов по ходу полимеризации, когда в полимеризационной системе помимо реакции роста цепей протекают другие реакции, обратимость роста цепей можно не учитывать, что сравнительно облегчает решение соответствующих задач.

По-видимому, указанное допущение может оказаться полезным во многих случаях.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. B. Brown, M. S. Schwarcz, Trans. Farad. Soc., 54, 416 (1958). ² А. Миауке, W. Stokmayer, Trans. Farad. Soc., 88, 90 (1965). ³ Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Усп. хим., 35, 714 (1965). ⁴ Н. С. Ениколопян, Сборн. Химическая кинетика и ценные реакции, «Наука», 1966, стр. 431. ⁵ С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 11A, 2051 (1969). ⁶ С. П. Давтян, Б. А. Комаров и др., Высокомолек. соед., 12A, № 8 (1970). ⁷ Б. А. Розенберг, Г. И. Попомарева и др., ДАН, 175, 365 (1967). ⁸ В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, ДАН, 161, 153 (1965). ⁹ В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, ДАН, 185, 862 (1969). ¹⁰ W. Kuhn, Beiträge, 63, 1503 (1930). ¹¹ Б. А. Розенберг, И. В. Макледова и др., Высокомолек. соед., 7, 7051 (1965). ¹² P. Dreifuss, M. Dreifuss, Adv. Polym. Sci., 4, 528 (1967). ¹³ E. Ofstead, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 6, 674 (1965); РЖХим., 23, С154 (1966).