

УДК 541.64:53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. К. НЕКРАСОВ, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ЛИНЕЙНОЙ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ПОБОЧНЫМИ РЕАКЦИЯМИ ОБРЫВА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 IX 1971)

Необратимая (низкотемпературная) поликонденсация является в настоящее время довольно распространенным способом получения полимеров с желаемыми свойствами (^{1, 2}). При использовании в низкотемпературной поликонденсации соединений (мономеров), отличающихся повышенной реакционной способностью, например хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов, возможны реакции функциональных групп со средой (растворителем) (^{3, 4}). Для упомянутых соединений наиболее распространенными видами реакций обрыва являются гидролиз и образование комплексов с амидами хлорангидридных групп и протонирование аминогрупп (^{3, 4}). Разработка теоретических подходов к поликонденсационным процессам с реакциями обрыва цепей представляется актуальной.

Рассмотрим необратимую поликонденсацию соединений типа АВ (А и В — функциональные группы), проходящую в гомогенной среде (идеальное перемешивание), константы роста k_p и обрыва k_t не зависят от длины цепочек, вступающих в реакцию. Не ограничивая общности, для математического упрощения проблемы допускаем, что реакции обрыва группы А и В характеризуются одной константой k_t и начальная концентрация «обрывателей» этих групп одинакова $T_A = T_B = T$. В системе имеется четыре сорта молекул степени полимеризации n : макромолекулы вида $A \sim B$ содержат на концах группы А и В, x_n — число этих молекул; макромолекулы типа $A \sim T$ содержат на концах группы А и Т (Т — группа, не способная к реакциям), y_n — число этих молекул; макромолекулы типа $B \sim T$, их число z_n ; макромолекулы с нерекционноспособными группами на концах $T \sim T$, их число w_n .

В реакционной смеси происходят следующие реакции (в скобках указаны соответствующие константы):



Реакции (1) характеризуются кинетическими уравнениями

$$\frac{dx_n}{d\tau} = k_p \sum_{j=1}^{n-1} x_j x_{n-j} - 2k_p x_n (C + D) - 2x_n k_t T, \quad (2)$$

$$\frac{dy_n}{d\tau} = k_p \sum_{j=1}^{n-1} x_j y_{n-j} - k_p y_n (C + D) + (x_n - y_n) k_t T, \quad (3)$$

$$\frac{dw_n}{d\tau} = k_p \sum_{j=1}^{n-1} y_j z_{n-j} + (y_n + z_n) k_t T, \quad (4)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = -k_t T (C + D), \quad (5)$$

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} x_n, \quad D = \sum_{n=1}^{\infty} y_n, \quad E = \sum_{n=1}^{\infty} z_n, \quad F = \sum_{n=1}^{\infty} w_n. \quad (6)$$

Начальные условия (τ — время):

$$\tau = 0, \quad x_1 = x_1^0, \quad x_n = 0, \quad n = 2, 3, \dots; \quad y_n = z_n = w_n = 0, \\ n = 1, 2, \dots; \quad T = T_0. \quad (7)$$

При записи уравнений (2) — (5) учтены допущения, симметризирующие задачу ($k_i^A = k_i^B \equiv k_i$ и $T_A^0 = T_B^0 \equiv T_0$), откуда следует $D = E$ и $y_n = z_n$, но не учитывается возможность образования кольцевых и разветвленных молекул. Общая концентрация цепей степени полимеризации n $v_n = x_n + 2y_n + w_n$.

Как уже упоминалось, появление неактивных концов у макромолекул происходит за счет побочных реакций со средой (растворителем). Условие образования высокомолекулярного продукта в этом случае $k_t \ll k_p$, поскольку концентрация T «обрывателя» очень велика. По-видимому, при этом можно пренебречь изменением концентрации обрывателя в ходе реакций, т. е. справедливы соотношения (вместо уравнения (5))

$$dT/d\tau \simeq 0, \quad T \simeq \text{const} \equiv T_0. \quad (8)$$

Суммируем уравнения (2) — (4) по n от 1 до ∞ , получаем

$$dC/d\tau = -k_p C^2 - 2k_p CD - 2Ck_t T_0, \quad (9)$$

$$dD/d\tau = -k_p D^2 + k_t T_0 (C - D), \quad (10)$$

$$dF/d\tau = k_p D^2 + 2Dk_t T_0. \quad (11)$$

Уравнения (9) — (11) интегрируются:

$$C = \beta K^2 u^2 / [(1 - Ku)G], \quad (12)$$

$$D = \frac{1}{G} \beta Ku [\ln(1 - Ku) + H\beta K^2], \quad (13)$$

$$F = \beta \ln \frac{1 - Ku}{1 - K} - \frac{\beta Ku}{1 - Ku} \left(1 - \frac{Ku}{G}\right), \quad (14)$$

$$G = Ku + (1 - Ku) \ln(1 - Ku) + H\beta K^2 (1 - Ku), \quad (15)$$

$$u \equiv \exp(-k_t T_0 \tau), \quad K \equiv x_1^0 / (x_1^0 + \beta), \quad \beta \equiv k_t T_0 / k_p, \quad (16)$$

$$H = \frac{1}{(1 - K)^2 x_1^0} - \frac{K + (1 - K) \ln(1 - K)}{\beta K^2 (1 - K)}. \quad (17)$$

Для нахождения решения уравнений (2) — (4) удобно применить метод z -преобразования⁽⁵⁾, аналогичный методу производящих функций⁽⁶⁾. Вместо функций x_n, y_n, w_n вводим трансформанты

$$X = \sum_{n=1}^{\infty} x_n z^{-n}, \quad Y = \sum_{n=1}^{\infty} y_n z^{-n}, \quad W = \sum_{n=1}^{\infty} w_n z^{-n}. \quad (18)$$

Уравнения (2) — (4) преобразуются:

$$-\beta u dX/du = X^2 - 2X(C + D) - 2\beta X, \quad (19)$$

$$-\beta u dY/du = XY - Y(C + D) + \beta(X - Y), \quad (20)$$

$$-\beta u dW/du = Y^2 + 2\beta Y. \quad (21)$$

Уравнение (19) интегрируется:

$$X = \beta K^2 u^2 / [(1 - Ku)G_1]. \quad (22)$$

G_1 идентично G по формуле (15), однако величина H несколько отлична.

$$H = \frac{z}{(1-K)^2 x_1^0} - \frac{K + (1-K) \ln(1-K)}{\beta K^2 (1-K)}. \quad (22a)$$

Распределение x_n получаем разложением в ряд по z трансформанты X , определяемой уравнениями (22), (15) и (22a):

$$x_n = (1-\mu)\mu^{n-1}, \quad \mu = \frac{x_1^0(1+K)[K(1-u) + (1-K)(1-Ku)\ln(1-K)/(1-Ku)]}{\beta K^2(1-Ku)}. \quad (23)$$

Это не что иное как распределение Флори.

Подстановка решения для X в уравнение (20) приводит к неберущимся интегралам. Для обоснования дальнейшей аппроксимации попытаемся детализировать характер протекающего процесса. В начальной стадии происходит быстрое образование макромолекул с обоими активными концами (1 сорт), концентрация молекул с одним активным концом (2 сорт) сравнительно невелика, а концентрацией полностью неактивных макромолекул (3 сорт) можно пренебречь. На втором этапе преобладают молекулы 2 сорта и становится заметным количество мертвых цепей. Третья и завершающая стадия характеризуется наличием только неактивных макромолекул.

Поскольку наиболее интересен случай проведения реакций на большую глубину, то можно упростить решение, отказавшись от попыток детального описания процесса с начального момента. Постараемся найти, по возможности точное, решение для заключительных стадий процесса. Для этого используем асимптотическое представление трансформант X , Y , W . При $\tau \rightarrow \infty$, $u \rightarrow \infty$ точное решение (22) для X разлагаем в ряд по u , ограничившись членами нулевого, первого и второго порядков; таким образом,

$$X \simeq u^2 / [H(1-Ku)^2]. \quad (24)$$

Подставляя (24) в (20), интегрируя, разлагая в ряд по u полученное сложное выражение и отбрасывая члены высших порядков, получим,

$$Y \simeq \frac{u}{1-Ku} \left[\frac{1}{H} \left(1 + \frac{k}{2} - u \right) + \frac{1 + 1/2 K}{6H^2\beta(1-K)} \right]. \quad (25)$$

Учитывая (25), решаем уравнение (21):

$$\begin{aligned} W = & \frac{1}{H} \left[2 \left(1 + \frac{K}{2} \right) (1-u) - \left(1 - K - \frac{K^2}{2} \right) \right] + \\ & + \frac{(1 + 1/2 K)}{6H^2\beta(1-K)} \left[2(1-u) + \left(3 - \frac{K}{2} - \frac{3K^2}{2} \right) (1-u^2) \right] + \\ & + \frac{(1 + 1/2 K)(1-u^2)}{6H^3\beta^2(1-K)} + \frac{(1 + 1/2 K)^2(1-u^2)}{72H^4\beta^3(1-K^2)^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

Общая трансформанта $V = X + 2Y + W$ зависит от параметра преобразования z через H (см. (22a)). Разлагаем V в ряд по $(1/z)$, в соответствии с определением (18) коэффициент при z^{-n} дает численную функцию м.в.р.; умножая ее на n , получаем весовую функцию

$$\begin{aligned} q_w = n \left(\frac{b}{a} \right)^n \{ & N_1 + N_2(n-1) + N_3(n-1)(n-2) + \\ & + N_4 \left[(n-1)(n-2) \left(\frac{n}{6} - 1 \right) + \frac{n(n-3)}{2} + 1 \right] \}; \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} N_1 = \frac{1}{b} \left[\frac{u^2}{(1-Ku)^2} + \frac{2u}{1-Ku} \left(1 + \frac{K}{2} - u \right) + 2 \left(1 + \frac{K}{2} \right) (1-u) - \right. \\ \left. - \left(1 - K - \frac{K^2}{2} \right) (1-u^2) \right], \end{aligned} \quad (27a)$$

$$N_2 = \frac{(1 + 1/2K)}{6b^3\beta^2(1-K)} \left[\frac{2u}{1-Ku} + 2(1-u) + \left(3 - \frac{K}{2} - \frac{3K^2}{2} \right) (1-u^2) \right], \quad (27a)$$

$$N_3 = \frac{(1 + 1/2K)^2(1-u^2)}{6b^3\beta^2(1-K)}, \quad N_4 = \frac{(1 + 1/2K)^2(1-u^2)}{72b^4(1-K)^2\beta^3};$$

$$a = \frac{1}{(1-K)^2 x_1^0}, \quad b = \frac{K(1-K) \ln(1-K)}{\beta K^2(1-K)} \simeq \frac{1 + 1/3K}{2\beta(1-K)}. \quad (27б)$$

При полимеризации большой степени n выражение в фигурных скобках уравнения (27) становится очень большим, однако показательная функция $(b/a)^n$ убывает еще быстрее ($b/a < 1$) и в целом при $n \rightarrow \infty$ $q_w \rightarrow 0$. Типичная кривая м.в.р. по формулам (27) приведена на рис. 1, 1; для этой кривой $P_w/P_n = 1,30$ (P_w — средневесовая, P_n — среднечисловая степени полимеризации). Для сравнения на рис. 1, 2 изображено распределение Флори, соответствующее той же степени завершенности реакции, для него $P_w/P_n = 1,985$.

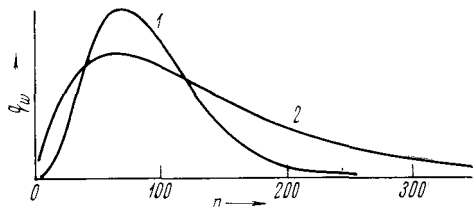


Рис. 1. М.в.р. в процессах необратимой поликонденсации: 1 — вычислено по формулам (27), $\beta = 0,1$; $b/a = 0,95$; 2 — распределение Флори при той же степени завершенности реакции

Таким образом, побочные реакции обрыва уменьшают средневесовую степень полимеризации и сужают м.в.р. в процессах необратимой поликонденсации мономеров типа АВ.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна
Калинин

Поступило
4 XI 1971

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, 1970.
- ² В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соедин., А13, 367 (1971).
- ³ Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, 1966.
- ⁴ J. H. Bradbury, P. J. Grawford, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 36, 77 (1969).
- ⁵ H. Kilks on, Ind. Eng. Chem. Fund., 3, 281 (1964); 7, 354 (1968).
- ⁶ J. J. Hermans, J. Polym. Sci. C, № 12, 345 (1966).