

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН,
М. А. КОЖУШНЕР, Б. Б. ХАНУКАЕВ

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ И ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция инициированной полимеризации может протекать не только одновременно во всем объеме полимеризующегося вещества, но и в виде распространения фронта полимеризации. Явление это было экспериментально обнаружено в работе (1). Этот процесс возможен потому, что реакция экзотермична и выделяющееся тепло подогревает соседние слои, вызывая в них реакцию, таким образом процесс распространяется в веществе. При этом возможно установление стационарного режима распространения фронта полимеризации, подобно тому, как это происходит в горении (2). Наличие в скорости реакции аррениусовского фактора $\exp(-E/RT)$ с довольно большой энергией активации E приводит к тому, что большая часть реакции протекает в интервале температур узком по сравнению со всем интервалом изменения температуры (3, 4). Поэтому с хорошей точностью можно считать, что реакция протекает при некоторой постоянной температуре, близкой к максимальной, и константы скоростей постоянны.

Вопросы о скорости распространения, ширине фронта, зависимости максимальной глубины превращения η_m от начального количества инициатора I_0 и связи между температурой T и глубиной превращения η в зоне реакции были рассмотрены нами в работах (5, 6). Целью настоящей работы было нахождение функции распределения продукта реакции по молекулярному весу и ее первых моментов. Рассмотрение задачи проводится согласно схеме, предложенной в (7).

В случае, когда начальная концентрация инициатора достаточно велика, чтобы можно было пренебречь его расходом и считать скорость инициирования постоянной, функция распределения и ее первые три момента приведены в (7). Как показано в работе (5), при этом должны выполняться неравенства

$$\sqrt{I_0 k_t / k_i} \gg k_t / k_p \gg 1. \quad (1)$$

Если же начальная концентрация инициатора мала и левое из неравенств (1) нарушается, то необходимо учитывать расходование инициатора. В работе (8) было найдено молекулярновесовое распределение с учетом расхода инициатора, но при постоянной концентрации мономера. При фронтальной полимеризации это условие явно не выполнено, особенно при больших степенях превращения. Поэтому нами рассмотрен общий случай, когда концентрация мономера в ходе реакции меняется.

Используя связь между концентрациями мономера M и инициатора I в изотермическом случае (напомним, что реакция в основном протекает при температуре, близкой к максимальной (6)):

$$\sqrt{I/I_0} = \ln \left(\frac{M}{M_K} \right) / \ln \left(\frac{M_0}{M_K} \right), \quad (2)$$

где M_0 и M_K — начальная и конечная концентрации мономера соответственно, легко, следуя (7), получить выражение для функции распределе-

ния (здесь мы для простоты пренебрегаем передачей цепи):

$$P_r = \frac{I_0}{k_i + k_i'} \{ (r-1)k_i [f(r-2) - 2f(r-1) + f(r)] + 2k_i' [f(r-1) - f(r)] \}, \quad (3)$$

где

$$f(r) = \int_0^1 \frac{y dy}{(1 + \beta y/x_0^v)^r}; \quad \beta = \frac{\sqrt{I_0 k_i (k_i + k_i')}}{k_p M_n}; \quad x_0 = \frac{M_0}{M_n};$$

k_i, k_i' — константы скорости гибели радикалов соединением и диспропорционированием соответственно; k_p — константа скорости роста полимерной цепи; k_i — константа скорости иницирования.

Непосредственно суммируя (3), можно получить выражения для нулевого $Q_0 = \sum_{r=1}^{\infty} P_r$, первого $Q_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r P_r$ и второго $Q_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r$ моментов:

$$Q_0 = (I_0 - I) (1/3 k_i + k_i') / (k_i + k_i'); \quad (4)$$

$$Q_1 = M_0 - M + I_0 - I; \quad (5)$$

$$Q_2 = \frac{2I_0}{\beta^2} \frac{3k_i + 2k_i'}{k_i + k_i'} [Ei(2 \ln x_0) - Ei(2\sqrt{I/I_0} \ln x_0)] + \frac{5k_i + 3k_i'}{k_i + k_i'} (M_0 - M) + \frac{2k_i + k_i'}{k_i + k_i'} (I_0 - I), \quad (6)$$

где $Ei(x)$ — интегральная показательная функция.

Следует отметить, что Q_0 в этом случае получается вдвое меньше нулевого момента, рассчитанного без учета расходования инициатора. Q_1 практически не меняется. Отсюда следует, что среднечисленная степень полимеризации $\bar{r}_n = Q_1/Q_0$ при учете расходования инициатора вдвое больше. Смысл этого факта ясен, так как к концу реакции, когда инициатора мало, увеличивается относительная вероятность роста длинных цепей. Ясно также, что поскольку Q_0 представляет собой общую концентрацию всех полимерных цепей, то в случае иницированной полимеризации он связан с расходом инициатора $I_0 - I$. Так, если обрыв цепи происходит только диспропорционированием ($k_i = 0$), то $Q_0 = 1/2(I_0 - I)$. Q_1 — общая концентрация мономерных звеньев, откуда с очевидностью следует (5).

Второй момент функции распределения Q_2 , как это видно из формулы (6), расходится при $I=0$ (в конце реакции) за счет слагаемого $Ei(2\sqrt{I/I_0} \ln x_0)$. Все формулы получены нами в приближении квазистационарности реакции полимеризации, а это приближение работает только до тех пор, пока $I > k_i / (k_i + k_i')$. Так как $\ln x_0$ связан с остальными константами соотношением (см. (5)) $\ln x_0 = 2k_p \sqrt{I_0} / (k_i (k_i + k_i'))$, то при $I = k_i / (k_i + k_i')$ в (6) вместо $Ei(2\sqrt{I/I_0} \ln x_0)$ следует поставить $Ei(4k_p / (k_i + k_i'))$.

Q_2 отличается от выражения для него в случае $I = \text{const}$ только первым слагаемым. Нетрудно показать, что в предельном случае $M_n \rightarrow 0$ получается точное совпадение с формулой для Q_2 при $I = \text{const}$. Во всех других случаях Q_2 больше соответствующего выражения при $I = \text{const}$, т. е. средневесовая степень полимеризации $\bar{r}_w = Q_2/Q_1$ сдвигается в область больших значений r .

Выражение (3) проинтегрировать для всех значений параметров не удастся, но можно написать асимптотику распределения для $r\beta \ll 1$ и для $r\beta \gg 1$ в конце реакции. Для $r\beta \ll 1$, отбрасывая члены порядка $(r\beta)^2$, имеем

$$P_r \simeq \frac{2I_0 k_i'}{k_i + k_i'} \frac{\beta}{\ln x_0} \left\{ \frac{2}{\ln^2 x_0} - \frac{1}{x_0} \left[1 + \frac{2}{\ln x_0} + \frac{2}{\ln^2 x_0} \right] \right\} \quad (7)$$

т. е. при малых значениях r распределение от r практически не зависит.

В другом предельном случае — при $r\beta \gg 1$, $f(k) \simeq 1/(k\beta)^2$

$$P_r \simeq I_0 \frac{k_i + 4k_i'}{k_i + k_i'} \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{r^3}. \quad (8)$$

При учете реакции передачи цепи через мономер выражение для асимптотического значения P_r при $r\beta \gg 1$ меняется:

$$P_r = I_0 \frac{k_i + 4k_i'}{k_i + k_i'} \frac{1}{\beta^2 r^3} + \frac{k_f}{k_p} M_K \ln x_0 \frac{1}{\beta r^2}. \quad (9)$$

где k_f — константа передачи цепи. Хотя обычно $k_f/k_p \ll 1$, но при больших r второе слагаемое может быть сравнимым с первым.

При произвольных значениях r P_r выражается в виде:

$$P_r = \frac{k_f}{k} M_K \ln x_0 \varphi_1(\beta, x_0, r) + \frac{k_i'}{k} \sqrt{\frac{I_0}{k_i + k_i'}} \ln x_0 \varphi_2(\beta, x_0, r) + \frac{1}{2} \frac{k_i}{k_p} \sqrt{\frac{I_0}{k_i + k_i'}} \ln x_0 (r-1) \varphi_3(\beta, x_0, r). \quad (10)$$

Функции φ_1 , φ_2 , φ_3 были рассчитаны на ЭВМ для большого набора параметров β и x_0 . Графики этих функций для нескольких значений β

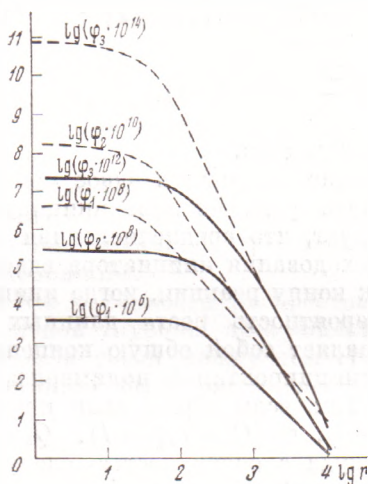


Рис. 1. Зависимость φ_1 , φ_2 , φ_3 от r . Штриховые кривые при $x_0=2$, $\beta=10^{-1}$, сплошные — $x_0=1,1$, $\beta=10^{-2}$

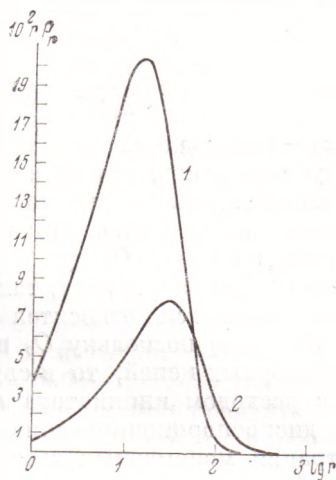


Рис. 2. Зависимость весового распределения от r . 1 — rP_r при постоянной скорости инициации, 2 — rP_r при учете расхода инициатора

и x_0 приведены на рис. 1. Начальная концентрация мономера $M_0=10$ мол/л. Для сравнения в случаях постоянной скорости инициации и учета расходования инициатора на рис. 2 приведена функция $W_r=rP_r$ при следующих значениях констант: $k_i=0,111$ сек $^{-1}$, $k_p=4,47 \cdot 10^3$ л/моль·сек., $k_t=6 \cdot 10^7$ л/моль·сек., $k_i'=2 \cdot 10^8$ л/моль·сек., $k_f=4,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек., $I_0=0,173$ мол/л, $M_0=10$ мол/л.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Е. И. Динабургу за проведение численного счета.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. М. Чечило, Р. Я. Хваливицкий, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 204, 1180 (1972).
² Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1953. ³ Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, т. 12, 100 (1938). ⁴ Б. В. Новожилов, ДАН, т. 141, 151 (1961). ⁵ Б. Б. Ханукаев, М. А. Кожушнер и др., Физика горения и взрыва, т. 10, № 1 (1974). ⁶ Б. Б. Ханукаев, М. А. Кожушнер, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 214, № 3 (1974). ⁷ К. Вемфорд и др., Кинетика радикальной полимеризации вициловых соединений, ИЛ, 1961. ⁸ С. Н. Bamford, Polymer, v. 8, № 11 (1967).