

6. Степень полимеризации. Из кинетических данных можно рассчитать степень полимеризации полученного полимера. Эта величина, характеризующая среднечисловую молекулярную массу полимера, равна числу молекул мономера, включившихся за время полимеризации в состав полимерных цепей, деленному на число образовавшихся материальных цепей. Если полимеризация протекает в условиях квазистационарности в отсутствие ингибитора, то при достаточно малой глубине превращения, когда полимера в системе еще мало и, следовательно, скоростью передачи цепи на полимер и расходом мономера можно пренебречь:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + \Sigma V_{nep}} \quad (13)$$

где V_o — скорость бимолекулярного обрыва цепи, а $\Sigma V_{nep} = (k_M [M] + k_S [S])[R^*]$ — сумма скоростей передачи цепи на мономер (M) и растворитель (S). При рекомбинации двух радикалов образуется одна материальная цепь, т.е. происходит среднестатистическое удваивание \bar{P}_n , поэтому в знаменателе уравнения (13) перед членом, соответствующим обрыву путем рекомбинации, необходимо доставить множитель 1/2. Кроме того, допустим, что доля полимерных радикалов, обрывающихся по механизму диспропорционирования, равна λ , а доля радикалов, гибнущих при рекомбинации, равна $(1-\lambda)$. С учетом этих допущений уравнение для \bar{P}_n примет вид:

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [R^*][M]}{1/2(1-\lambda)k_o [R^*]^2 + \lambda k_o [R^*]^2 + k_M [R^*][M] + k_S [R^*][S]} \quad (14)$$

Тогда для величины, обратной \bar{P}_n получим:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0.5(1+\lambda)k_o [R]}{k_p [M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S [S]}{k_p [M]}$$

Выразив концентрацию радикала через скорость полимеризации $V_p = k_p [M][R^*]$ и используя величины C_M и C_S окончательно имеем:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0.5(1+\lambda)k_o}{k_p [M]} \cdot \frac{V_{пм}}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (15)$$

Полученное уравнение связывает среднечисловую степень полимеризации со скоростью реакции, константами передачи и концентрациями мономера и передающего агента. Из уравнения (15) следует, что максимальная степень полимеризации образующегося полимера в отсутствие других передающих агентов определяется реакцией передачи цепи на мономер, т.е. $\bar{P}_{n,\max} = C_M^{-1}$ (табл. 2).

Среднечисловая степень полимеризации определяет длину материальной цепи, в отличие от последней длина кинетической цепи (ν) характеризует среднее количество мономерных звеньев, вступивших в полимеризацию в расчете на один образовавшийся в результате инициирования первичный радикал. Величина ν определяется отношением:

$$\nu = \frac{V_p}{V_{ин}} \quad (16)$$

или в условиях квазистационарности, заменяя $V_{ин}$ на V_o , получим $\nu = \frac{V_p}{V_o}$, т.е.

в отличие от уравнения (13) в знаменатель не входит слагаемое с передачей цепи, поскольку в ходе этой реакции кинетическая цепь не обрывается.