ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) IX *1967* *№ 1*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:54

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ

Х. С. Багдасарьян

В последние годы были получены данные, непосредственно указывающие на то, что скорость взаимодействия полимерных радикалов (реакция обрыва цепи) зависит от вязкости среды даже при малой глубине полимеризации [1, 2]. Это указывает на диффузионную кинетику обрыва цепи. Количественная теория этой реакции еще недостаточно разработана.

Кинетика химического взаимодействия полимерных радикалов в общем случае определяется совокупностью следующих процессов:

$$R_A^{\cdot} + R_B^{\cdot} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} [R_A^{\cdot} R_B^{\cdot}] \xrightarrow{3} R_A - R_B, \qquad (1)$$

где $[R_A^{\cdot} R_B^{\cdot}]$ — объединенный клубок двух полимерных радикалов *.

Если реакция в полимерном клубке (реакция 3) происходит очень быстро, то скорость обрыва цепи будет определяться скоростью встреч полимерных клубков (реакция 1). Константа скорости обрыва цепей k_0 в этом случае может быть вычислена по формуле Смолуховского:

$$k_0 = 4\pi R_{AB} D_{AB}, \qquad (2)$$

где R_{AB} — сумма «радиусов» полимерных радикалов, D_{AB} — сумма коэффициентов трансляционной диффузии полимерных радикалов. Среднее расстояние между концами цепи полимерного радикала $h_{ср} \equiv (\overline{h^2})^{1/2}$ можно принять за его «радиус». Величина $h_{ср}$ связана с коэффициентами полимеризации P соотношением: $h_{ср} = l_{эфф} P^{1/2}$, где $l_{эфф} \approx 3l$ [3] (l — межатомное расстояние в главной цепи). Если полимер монодисперсен, то $R_{AB} \approx 2h_{ср}$. Подставив в формулу Смолуховского типичные значения: $l = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*, $P = 10^5$, $D_{AB} = 3 \cdot 10^{-7}$ *см*^{2}/*сек*, получим $k_0 = 6 \cdot 10^{10}$ *л*/*моль*·*сек*. Опытные значения константы имеют порядок 10^7—10^8 [4], т. е. на три порядка меньше.

Таким образом, мы приходим к выводу, что не реакция (1), а реакция (3) определяет скорость реакции обрыва цепи. В этом случае в системе поддерживается равновесная концентрация объединенных клубков, содержащих два полимерных радикала. В хороших растворителях эта концентрация может быть определена из простых статистических соображений. Для образования объединенного клубка необходимо, чтобы центр одного из клубков оказался внутри объема wn, где w — объем объединен-

* Следует иметь в виду, что в «хороших» растворителях макромолекула образует «клубок» очень рыхлой структуры, на 95% заполненный молекулами растворителя [3].

ного клубка; n — концентрация полимерных радикалов. Очевидно, концентрация объединенных клубков будет равна $wn^2/2$. Тогда для опытной (бимолекулярной) константы обрыва получим:

$$k_0 = k_3 w. \qquad (3)$$

Таким образом, необходимо вычислить константу k_3 скорости взаимодействия радикальных звеньев в объединенном полимерном клубке. Бенсон и Норс [5] вычисляли эту константу при помощи формулы Смолуховского, полагая R_{AB} равным сумме радиусов концевых радикальных звеньев, а D_{AB} равным коэффициенту «сегментальной диффузии». При некоторых специальных предположениях об этом коэффициенте и его зависимости от длины цепи авторы получили для k_0 величину порядка 10^9 *л/моль·сек*. Авторы считают, что эту величину надо умножить на коэффициент $^1/_8$, учитывающий стерический эффект. Введение стерического фактора порядка 0,1 и произвольные предположения относительно сегментальной диффузии придают выражению, полученному Бенсоном и Норсом для константы k_0, полуэмпирический характер.

Модель объединенного клубка двух полимерных радикалов

Константу k_3 можно вычислить на основе общих представлений о свойствах макромолекул в растворах без использования физически неясного представления о сегментальной диффузии.

В момент образования объединенного клубка радикальные концы макромолекул могут находиться на любом расстоянии друг от друга в пределах объема w. Необходимо найти среднее время встречи этих концов в результате броуновского движения макромолекул. Для решения этой задачи воспользуемся следующей моделью. Следуя методу Смолуховского, радикальное звено A одного из полимерных радикалов будем считать неподвижно закрепленным в центре объединенного клубка (рисунок). Радикальное звено B другого полимерного радикала в момент слияния клубков с одинаковой вероятностью может находиться в любом месте объединенного клубка. Теперь задача сводится к нахождению среднего времени, через которое произойдет встреча подвижного радикального звена с неподвижным вследствие броуновского движения. Из статистической теории макромолекул следует, что броуновское движение концевых звеньев макромолекулы можно рассматривать как броуновское движение двух малых молекул, скрепленных невесомым упругим стержнем [6, 7]. Растяжение или сжатие этого стержня, вследствие броуновского движения концевых звеньев, вызывает силу, стремящуюся вернуть концевые звенья к равновесному среднему расстоянию $h_{ср}$.

Чтобы в рассматриваемой модели учесть эту особенность броуновского движения макромолекул, закрепим неактивный конец подвижного полимерного радикала в какой-либо точке L на расстоянии R от центра клубка, где закреплено радикальное звено другой полимерной молекулы (см. рисунок). Теперь необходимо определить среднее время τ_R, через которое произойдет встреча радикальных звеньев. Пусть в первый момент времени расстояние между концами подвижной макромолекулы равно среднему расстоянию $h_{ср}$. Чтобы радикальные звенья двух макромолекул могли встретиться, необходимо, чтобы это расстояние достигло величины R. Найдем среднее время, через которое это произойдет.

Если расстояние между концами макромолекулы отличается от среднего расстояния $h_{ср}$, то среднее время τ_0, необходимое для перехода от h к $h_{ср}$ (время релаксации), определяется выражением [7]:

$$\tau_0 = l^2_{эфф} P / D_{зв}, \qquad (4)$$

где $D_{зв}$ — коэффициент диффузии концевого звена.

В состоянии динамического равновесия происходят также переходы от $h_{ср}$ к h. Среднее время $\tau_{h_{ср}\to h}$, необходимое для такого перехода, может быть найдено из принципа детального равновесия. Очевидно:

$$\frac{N_{h_{ср}}}{\tau_{h_{ср}\to h}} = \frac{N_n}{\tau_0}, \tag{5}$$

где $N_{h_{ср}}$ и N_h — числа макромолекул при равновесном распределении, у которых расстояния между концами соответственно равны $h_{ср}$ и h. Отношение $N_{h_{ср}}/N_h$ равно отношению соответствующих ординат функции распределения N по h. Эта функция, согласно Куну (см., например, [3, 7]), имеет следующий вид:

$$N(h)\,dN = \frac{4\pi h^2\,dh}{\left(\frac{2\pi}{3}h_{ср}^2\right)^{3/2}}\exp\left(-\frac{3h^2}{2h_{ср}^2}\right). \tag{6}$$

Таким образом, получаем

$$\tau_{h_{ср}\to h} = \tau_0\frac{N_{h_{ср}}}{N_h} = \tau_0\left(\frac{h_{ср}}{h}\right)^2\exp\left(-\frac{3}{2}\left[1-\left(\frac{h}{h_{ср}}\right)^2\right]\right). \tag{7}$$

Вероятность того, что в момент достижения расстояния R произойдет встреча радикальных звеньев, равна отношению объема $^4/_3\pi R_0^3$ к объему шарового слоя $4\pi R^2 R_0$, где R_0 — сумма «радиусов» радикальных звеньев. Чтобы получить величину τ_R, необходимо $\tau_{h_{ср}\to h}$ умножить на это отношение. Заменив в (7) h на R, получим

$$\tau_R = \tau_0\frac{3R^2}{R_0^2}\left(\frac{h_{ср}}{R}\right)^2\exp\left(-\frac{3}{2}\left[1-\left(\frac{R}{h_{ср}}\right)^2\right]\right). \tag{8}$$

Очевидно, $1/\tau_R = k_R$ — константа реакции первого порядка в клубке для радикалов, неактивный конец которых закреплен на расстоянии R от центра клубка. Чтобы получить константу k_3, константу k_R необходимо усреднить, так как при слиянии полимерных клубков концевые звенья могут оказаться в любой точке объединенного клубка. Следовательно:

$$k_3 = \bar{k}_R = \int_{R_0}^{2h_{ср}} 4\pi R^2 k_R\,dR \Big/ \int_{R_0}^{2h_{ср}} 4\pi R^2\,dR. \tag{9}$$

Сделав необходимые преобразования и приняв во внимание, что интеграл в знаменателе равен $\sim w$, получим

$$k_3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2e}{3}\right)^{3/2}\frac{R_0^2 h_{ср}}{\tau_0 w}\int_{\sqrt{3/2}(R_0/h_{ср})}^{2\sqrt{3/2}} x^2 e^{-x^2}\,dx. \tag{10}$$

Пределы интегрирования можно раздвинуть от нуля до ∞, не делая большой ошибки (нижний предел равен $\sim 0{,}01$, верхний предел равен 2,45). Тогда интеграл равен $\sqrt{\pi}/4$. Воспользовавшись равенствами (3) и (4), получим:

$$k_0 = \frac{1}{3}\left(\frac{2e\pi}{3}\right)^{3/2}\frac{R_0^2 D_{зв}}{l_{эфф}P^{1/2}}. \tag{11}$$

По Френкелю [7], $D_{зв}$ можно положить равным коэффициенту самодиффузии молекул растворителя (принятая нами модель для расчета требует введения коэффициента 2, так как одно из радикальных звеньев неподвижно закреплено). Коэффициент самодиффузии можно выразить че-

рез вязкость растворителя по формуле Стокса— Эйнштейна. Тогда получим:

$$k_0 = \frac{\pi^{1/2}}{9}\left(\frac{2e}{3}\right)^{3/2}\frac{R_0^2}{l_{эфф}r}\frac{kT}{\eta P^{1/2}}, \qquad (12)$$

где r — радиус молекулы растворителя. Если считать: $l_{эфф} \approx 3l \approx R_0$ и $R_0/r \approx 2$, то получим

$$k_0 \simeq 0{,}96\frac{kT}{\eta P^{1/2}}. \qquad (13)$$

Примем типичные значения: $T = 300°$ K, $\eta = 0{,}005$ *пуаз* и $P = 10^5$, тогда $k_0 = 1{,}5 \cdot 10^7$ *л/моль·сек*. Таким образом, мы приходим к правильному порядку величины для константы скорости обрыва полимерных радикалов.

Уравнение (12) выведено для случая, когда все полимерные радикалы обладают одинаковым коэффициентом полимеризации P. Переход к полидисперсной системе требует вычисления скорости реакции для полимерных радикалов различной длины и учета функции распределения. Функция распределения должна быть найдена при учете закона обрыва цепей (12). По-видимому, это приведет к зависимости k_0 от $\bar{P}^{1/2}$. Этот результат согласуется с данными Хьюгса и Норса [8], которые установили, что константа k_0, измеренная по начальному нестационарному периоду, значительно больше, чем измеренная методом послесветовой полимеризации. Авторы объясняют это расхождение тем, что в первом случае кинетика нестационарной полимеризации определяется радикалами, меньшими среднего размера, а во втором случае — большими среднего размера. Было бы желательно провести измерения P и k_0 в условиях прерывистого освещения и в широкой области изменений скорости инициирования.

Выводы

Дано теоретическое рассмотрение диффузионной кинетики рекомбинации полимерных радикалов (реакция обрыва цепи) при малой глубине полимеризации. Скорость обрыва цепей определяется средним временем, необходимым для встречи радикальных звеньев в объединенном клубке двух полимерных радикалов. Это среднее время определяется особенностями броуновского движения концевых звеньев макромолекул в растворе. Учет этих особенностей приводит к обратной пропорциональности константы обрыва от вязкости растворителя (мономера) и квадратного корня из коэффициента полимеризации. Полученная формула дает правильный порядок для величины константы обрыва без введения каких-либо эмпирических коэффициентов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
I IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Benson, A. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959.
2. A. North, G. Reed, Trans. Faraday Soc., 57, 859, 1961.
3. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, Изд. «Химия», 1965.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, 2-е издание, Изд. АН СССР, 1966, стр. 129.
5. S. Benson, A. North, J. Amer. Chem. Soc., 84, 935, 1962.
6. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 29, 1533, 1945.
7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 402.
8. J. Hughes, A. North, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964.