

УДК 541.64 : 542.952/954

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ
ГОМОГЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

C. И. Кучанов, Л. М. Писъмен

Как известно, молекулы полимеров, образующиеся при радикальной полимеризации различных мономеров, могут иметь как линейную, неразветвленную, так и трехмерную, разветвленную структуры [1, 2]. Можно указать два случая образования разветвленных полимерных цепей при радикальной полимеризации. Первый из них — это полимеризация мономеров, молекулы которых содержат более одной реакционноспособной группы; типичным примером такого процесса может служить полимеризация диенов. Двойные связи, остающиеся в каждом из мономерных звеньев макромолекулы, могут, хотя и относительно медленно, вступать в дальнейшую реакцию спшивания, аналогичную реакции присоединения мономера к растущей полимерной цепи. Это приводит к образованию разветвленных трехмерных полимерных структур, обычно называемых «спицами» полимером. Скорость роста молекулы спицового полимера возрастает при увеличении числа активных центров в этой молекуле, а число последних, в свою очередь, растет с увеличением размера молекулы вследствие ускорения реакции спшивания полимерных цепей. Указанные причины могут привести к тому, что отдельные молекулы спицового полимера, скорость роста которых постоянно увеличивается, будут дорастать до макроскопических размеров. Возникновение таких макроскопических спицовых молекул проявляется в том, что реакционная смесь превращается в гель, который обычно образуется в узком интервале глубин превращения, называемом точкой гелеобразования или просто гель-точкой. Вторым возможным случаем образования разветвленных полимерных молекул при радикальной полимеризации является процесс, в котором существенную роль играет реакция передачи цепи на полимер. Эта реакция, приводящая к дальнейшей активации полимерных цепей, влечет за собой появление разветвленных полирадикалов, ускоренный рост которых при определенных условиях также приводит к образованию трехмерных структур.

Важно отметить, что появление разветвленных полирадикальных молекул является только необходимым, но отнюдь недостаточным условием образования геля. В принципе возможна и такая ситуация, при которой весь имеющийся в системе мономер заполимеризуется раньше, чем успеет образоваться макроскопическая трехмерная полимерная сетка. Образование геля связано с резкой неоднородностью роста различных полимерных цепей, вследствие которой отдельные сильно разветвленные молекулы могут дорастать до макроскопических размеров уже при малых степенях превращения. Для определения условий возникновения геля необходимо, таким образом, исследовать изменение во времени статистических характеристик молекулярно-весового распределения (МВР) полимерных цепей.

В подходе к задаче определения МВР в различных процессах радикальной полимеризации, при которых образуются разветвленные полимер-

ные цепи, до сих пор не было единообразия, несмотря на то, что оба указанных выше процесса, приводящие к образованию разветвленных цепей, весьма сходны по своей кинетической схеме. При теоретическом исследовании полимеризации диеновых мономеров прямой расчет МВР, исходя из кинетической схемы процесса, до настоящего времени не проводился. Вместо этого использовали формальный метод, заключающийся в статистическом анализе гипотетического процесса спшивания первичных полимерных цепей, протекающего случайным образом [3–8]. При таком подходе, очевидно, не учитывается взаимное влияние одновременно протекающих процессов роста макромолекул и их спшивания, а сам результат оказывается зависящим от гипотетического заданного начального распределения молекул по размерам. Для исследования МВР в процессах радикальной полимеризации с передачей цепи на полимер также были предложены основанные на ряде допущений статистические методы, приводящие к распределениям Бизли [9] и Френкеля [10]. Распределение Бизли, как справедливо отмечается в монографии Френкеля [10], неправильно описывает ответственный за образование геля высокомолекулярный «хвост» МВР, являясь более широким, чем реальные МВР. Это проявляется в том, что высшие статистические моменты распределения Бизли обращаются в бесконечность при сколь угодно малых степенях превращения. Как будет показано ниже, все моменты истинного распределения остаются конечными вплоть до самой гель-точки, в которой эти моменты, начиная со вторых, одновременно обращаются в бесконечность. Что касается распределения Френкеля [10], то оно было выведено для процесса без рекомбинации радикалов, а в последнем образование геля в принципе невозможно. Кинетический расчет процесса радикальной полимеризации с учетом передачи цепи на полимер был проведен в работе Бамфорда и Томпа [11]. В этом расчете, однако, не учитывалась возможность образования полирадикалов. Между тем, как это следует из полученных ниже результатов, макроскопические молекулы геля представляют собой не что иное, как полирадикалы, так что любой расчет положения гель-точки без учета возможности образования последних теряет всякий смысл. Это противоречие математически проявляется в том, что в окрестности гель-точки основные расчетные формулы Бамфорда и Томпа становятся бессмысленными. Все сказанное относится в равной мере и к численным расчетам Зайделя и Каца [12], основанным на аналогичных кинетических уравнениях.

В настоящей работе предлагается общий подход к расчету кинетики гомогенной радикальной полимеризации. Для иллюстрации этого подхода вначале будет найдено хорошо известное МВР линейных полимерных молекул, а затем аналогичные вычисления будут проведены для разветвленных молекул. В последнем случае рассчитаны оба указанных выше процессы, приводящие к разветвленным структурам: полимеризация диеновых мономеров и полимеризация мономеров, имеющих одну двойную связь, с учетом передачи на полимер.

Существенно новой чертой предлагаемого в данной работе подхода к расчету кинетики радикальной полимеризации является учет возможности существования полирадикалов, т. е. полимерных цепей, имеющих произвольное число активных центров. В предыдущих кинетических расчетах [11, 12] предполагалось, что «живые» цепи могут содержать либо один активный центр (монорадикалы), либо, если в результате инициирования возникают первичные бирадикалы, два таких центра. При синтезе линейных полимеров это предположение заведомо верно, так как в линейной молекуле не может быть более двух находящихся на ее концах активных центров. Что же касается процессов полимеризации, приводящих к образованию разветвленных полимерных цепей, то в этом случае указанное предположение становится принципиально неправильным. Хотя в самом начале таких процессов полирадикалы практически отсутствуют, однако по мере приближения к гель-точке их доля непрерывно возрастает, и само

возникновение геля, т. е. макроскопической полимерной сетки, связано именно с наличием подобных полирадикалов. Следовательно, всякий расчет гель-точки должен обязательно учитывать возможность существования «живых» полимерных цепей с любым числом активных центров. Другой новой чертой предлагаемого подхода является отказ от метода «стационарного состояния» при расчете концентраций индивидуальных полимерных радикалов. Ниже будет показано, что в то время, как суммарная концентрация активных центров действительно быстро достигает стационарного значения, по отношению к концентрациям индивидуальных радикалов метод стационарного состояния, вообще говоря, неприменим.

Чем выше молекулярный вес радикала и число содержащихся в нем активных центров, тем больше время релаксации радикалов данного типа к стационарному состоянию. Для полирадикалов макроскопических размеров, ответственных за образование геля, время релаксации становится настолько большим, что ни о каком стационарном состоянии для таких полирадикалов не имеет смысла говорить. Математически метод «стационарного состояния» означает, что в кинетических уравнениях, описывающих процесс радикальной полимеризации, полагаются равными нулю производные по времени от концентрации всех полимерных радикалов, а сами эти концентрации находятся из решения стационарного уравнения. Очевидно, что при таком подходе будет заведомо неправильно вычислено МВР радикалов, имеющих времена релаксации, сравнимые со временем, прошедшим от начала процесса. Метод стационарного состояния хорошо описывает кинетику радикальной полимеризации линейных макромолекул, так как в этом случае МВР достаточно быстро убывает с ростом степени полимеризации (по экспоненциальному закону), и поэтому вклад в статистические характеристики от радикалов с молекулярным весом, намного превосходящим средний, будет пренебрежимо малым. Однако в образовании геля при полимеризации разветвленных молекул решающую роль играют именно радикалы, образующие высокомолекулярный хвост распределения, для которых гипотеза стационарности не выполняется. В этом случае убывание МВР при увеличении степени полимеризации сильно замедляется и переходит от показательного закона к степенному, вследствие чего образующие высокомолекулярный хвост молекулы, несмотря на их относительно небольшое количество, могут давать основной вклад в некоторые статистические характеристики распределения (например, в средневесовую степень полимеризации). Поэтому отказ от метода стационарного состояния является вторым необходимым условием правильного расчета кинетики гелеобразования.

Кинетическое распределение. Переайдем теперь к непосредственному расчету МВР и определению гель-точки для различных процессов гомогенной радикальной полимеризации. Каждая полимерная цепь, живая или мертвая, характеризуется в предлагаемой теории, помимо ее степени полимеризации l , также числом принадлежащих ей активных центров n . Так как каждому активному центру соответствует своя кинетическая цепь, то число кинетических цепей в полимерной цепи, содержащей n активных центров, также будет равно n . Живым цепям, т. е. радикалам, соответствуют значения $1 \leq n < \infty$, а мертвым цепям (молекулам неактивного полимера) отвечает значение $n = 0$. Каждая индивидуальная полимерная цепь, имеющая n активных центров и содержащая l мономерных звеньев, будет обозначаться через A_n^l . В силу того, что для подавляющей части цепей $l \gg 1$, очевидно, можно считать изменение l на единицу бесконечно малым по отношению ко всей цепи и, таким образом, рассматривать степень полимеризации l в качестве непрерывной переменной.

Для полного описания кинетики радикальной полимеризации необходимо найти распределение полимерных цепей по степеням полимеризации l и числу активных центров. Пусть $C_n(l, t) dl$ обозначает концентрацию (в момент времени t) полимерных цепей, содержащих n активных центров

и имеющих степени полимеризации в интервале от l до $l + dl$. Определенную таким образом функцию $C_n(l, t)$ мы будем называть кинетической функцией распределения полимерных цепей или просто кинетическим распределением. Заметим, что МВР может быть получено из кинетического распределения суммированием последнего по всем значениям величины n , а распределение полимерных цепей по числу активных центров — интегрированием кинетического распределения по l от нуля до бесконечности. Важнейшими характеристиками кинетического распределения служат его статистические моменты v_i^k , определяемые соотношением

$$v_i^k(t) = \sum_{n=0}^{\infty} n^i \int_0^{\infty} l^k C_n(l, t) dl \quad (1)$$

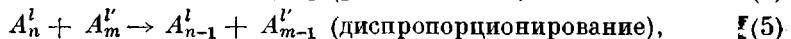
Через статистические моменты при помощи соотношений $N = v_0^0$; $R = v_1^0$; $M = v_0^1$; $P_N = v_0^1 / v_0^0$; $P_w = v_0^2 / v_0^1$ (2) выражаются такие величины, как суммарная концентрация полимерных цепей N , концентрация активных центров R , концентрация заполимеризованных молекул мономера M , а также среднечисловая P_N и средневесовая P_w степени полимеризации.

Все последующие расчеты будут основываться только на двух допущениях. Согласно первому из них, мы будем предполагать, как это обычно делается при расчете МВР, независимость констант скоростей всех элементарных реакций отдельных кинетических цепей от степени полимеризации полимерных цепей, в которые они входят. Второе допущение, предполагающее постоянство концентрации мономера в ходе процесса, означает, что полученные результаты применимы только для случая образования геля на малых конверсиях. Однако это допущение, в отличие от первого, не является принципиальным и отказ от него приводит только к усложнению вычислений и совершенно не сказывается на применяемой методике расчета кинетического распределения и гель-точки.

МВР линейных полимеров. В целях иллюстрации предлагаемого подхода к расчету МВР рассмотрим вначале полимеризацию с образованием линейных макромолекул. Обозначим скорость возникновения полимерных радикалов через I . Ниже мы будем рассматривать случай, когда в результате инициирования образуются первичные монорадикалы; однако расчет процесса, в котором первичные радикалы содержат два активных центра, совершенно аналогичен приведенному. Скорость роста степени полимеризации каждого радикала будет, очевидно, пропорциональна числу имеющихся в нем кинетических цепей. В силу этого величины l и n , являющиеся для каждого индивидуального радикала случайными, связаны между собой следующим соотношением:

$$dl/dt = k_p \mu_0 n, \quad (3)$$

где k_p — константа скорости роста кинетической цепи на одном активном центре; μ_0 — концентрация мономера, которая далее будет считаться постоянной и равной своему начальному значению. Что касается обрыва кинетических цепей, то мы будем учитывать, что он может произойти либо в результате реакции рекомбинации (с константой скорости k_0), либо в результате реакции диспропорционирования (с константой скорости k_0'). Кинетические схемы для полимерных цепей, отвечающие этим реакциям, имеют следующий вид:



причем константы скоростей реакций (4) и (5) равны соответственно $k_0 nm$ и $k_0' nm$. Помимо реакций инициирования, роста и обрыва кинетиче-

ских цепей, мы также будем учитывать и реакцию передачи активности на мономер. Если для молекулы мономера ввести обозначение μ , то кинетическая схема такой реакции может быть представлена в виде



Константа скорости реакции (6), очевидно, равна $k_m n$, где k_m — константа скорости элементарной реакции передачи активности кинетической цепи на молекулу мономера.

Кинетическое уравнение для функции $C_n(l, t)$, выведенное с учетом всех указанных выше реакций (3) — (6), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_n}{\partial t} = & (I + k_m \mu_0 R) \delta_{n1} \delta(l) - k_p \mu_0 n \frac{\partial C_n}{\partial l} - (k_0 + k'_0) n R C_n - \\ & - k_m n \mu_0 C_n + \frac{k_0}{2} \sum_{m=0}^{n+1} m(n-m+2) \int_0^l C_{n-m+2}(l-l') C_m(l') dl' + \\ & + k'_0 (n+1) R C_{n+1} + k_m (n+1) \mu_0 C_{n+1} \end{aligned} \quad (7)$$

Это уравнение, в котором через δ_{n1} обозначен символ Кронекера, а через $\delta(l)$ — дельта-функция Дирака, должно быть решено при нулевых начальных условиях. Для решения уравнения (7) удобно ввести производящую функцию G , определяемую соотношением

$$G(p, s, t) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n \int_0^{\infty} e^{-pt} C_n(l, t) dl \quad (8)$$

Умножая все члены кинетического уравнения (7) на $s^n e^{-pt}$, а затем производя суммирование по n и интегрирование по l , получим уравнение для производящей функции $G(p, s, t)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} = & (I - k_m \mu_0 R) s - [(s-1)(k'_0 R + k_m \mu_0) + \\ & + s(k_p \mu_0 p + k_0 R)] \frac{\partial G}{\partial s} + \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

которое, являясь дифференциальным уравнением в частных производных первого порядка, существенно проще исходного кинетического уравнения (7) и может быть решено стандартными методами [13]. Производящая функция G , найденная из решения уравнения (9), в принципе позволяет однозначно определить кинетическое распределение и в этом смысле эквивалентна ему. Однако, если интересоваться статистическими моментами v_i^k , то для их вычисления гораздо удобнее использовать производящую функцию, а не явный вид кинетического распределения. Исходя из определения производящей функции (8), легко установить связь производных этой функции со значениями статистических моментов. В частности, для наиболее интересных статистических моментов первых двух порядков имеем

$$v_0^0(t) = G(0, 1, t); \quad v_1^0(t) = G_s(0, 1, t); \quad v_0^1 = -G_p(0, 1, t) \quad (10)$$

$$v_2^0(t) = G_{ss}(0, 1, t) + G_s(0, 1, t); \quad v_1^1(t) = -G_{ps}(0, 1, t); \quad v_0^2 = G_{pp}(0, 1, t)$$

В общем случае легко показать, что любой статистический момент произвольного порядка выражается через производные функции G , порядок которых не превышает порядка соответствующего статистического момента в точке $p = 0, s = 1$.

Для решения уравнения (9) необходимо знать зависимость от времени суммарной концентрации активных центров $R(t)$. Эту и две другие простейшие характеристики кинетического распределения $N(t)$, $M(t)$, связанные со статистическими моментами соотношениями (2), можно определить независимо от решения уравнения (9). Так, например, уравнение для $N(t)$ получается непосредственно из (9), если положить в последнем $p=0$ и $s=1$. Уравнения для $R(t)$ и $M(t)$ можно вывести, дифференцируя (9) соответственно по s и p и затем полагая $p=0$ и $s=1$. Полученные таким образом уравнения имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dt} &= I + k_m \mu_0 R - \frac{k_o R^2}{2}; \quad \frac{dR}{dt} = I - (k_o - k'_o) R^2; \\ \frac{dM}{dt} &= k_p \mu_0 R\end{aligned}\tag{11}$$

Интегрирование второго из этих уравнений приводит к следующему выражению для суммарной концентрации активных центров:

$$R(t) = R_\infty \operatorname{th}[(k_o + k'_o) R_\infty t],\tag{12}$$

где $R_\infty = I^{1/2} (k_o + k'_o)^{-1/2}$.

Из формулы (12) непосредственно следует, что по прошествии времени релаксации t_p , имеющего порядок величины $[(k_o + k'_o) R_\infty]^{-1}$, концентрация активных центров становится постоянной и равной R_∞ . В силу того, что при обычных значениях констант скорости роста и обрыва времена релаксации t_p на несколько порядков меньше характерного времени процесса полимеризации t_n (равного по порядку величины $(k_p R_\infty)^{-1}$), для определения $R(t)$ можно пользоваться принципом «стационарного состояния». В этом случае из решения уравнений (11) получаются хорошо известные выражения [2]

$$\begin{aligned}N &= \left[\left(\frac{1}{2} k_o + k'_o \right) R_\infty - k_m \mu_0 \right] R_\infty t', \quad M = k_p \mu_0 R_\infty t, \\ P_N &= k_p \mu_0 / \left[\left(\frac{1}{2} k_o + k'_o \right) R_\infty + k_m \mu_0 \right]\end{aligned}\tag{13}$$

Для того, чтобы исследовать вопрос о применимости метода «стационарного состояния» для вычисления концентраций отдельных полимерных радикалов, мы будем искать точное решение уравнения (9) с учетом (12) при нулевом начальном условии. В целях удобства дальнейшего расчета перейдем к безразмерным переменным при помощи следующих соотношений:

$$\begin{aligned}g &= \frac{\kappa G}{R_\infty}, \quad \tau = k_p R_\infty t, \quad \kappa = \frac{k_o}{k_p}, \quad \alpha = \frac{k'_o}{k_o}, \quad \beta = \frac{k_m}{k_o} \quad \lambda = \frac{\mu_0}{R_\infty} \\ \sigma &= \kappa(1 + \alpha), \quad \gamma = 1 + \alpha + \beta\lambda\end{aligned}\tag{14}$$

В этих переменных уравнение (9) запишется в виде

$$\begin{aligned}\frac{\partial g}{\partial \tau} &= \kappa^2 (1 + \alpha + \beta\lambda \operatorname{th} \sigma\tau) s - [(s-1)(\beta\lambda + \alpha \operatorname{th} \sigma\tau)\kappa + \\ &+ (\lambda p + \kappa \operatorname{th} \sigma\tau)s] \frac{\partial g}{\partial s} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g}{\partial s} \right)^2\end{aligned}\tag{15}$$

Его решение мы будем искать методом характеристик [13], уравнения для определения последних могут быть написаны по известным общим правилам. Характеристики уравнения (15) находятся из решения следую-

щей системы:

$$\begin{aligned} dp/d\tau &= 0; \quad ds/d\tau = (\lambda p + \beta \lambda \kappa + \sigma \operatorname{th} \sigma \tau) s - \kappa (\beta \lambda + \alpha \operatorname{th} \sigma \tau) - g_s \\ dg_p/d\tau &= -\lambda s g_s; \quad dg_s/d\tau = \kappa^2 (1 + \alpha + \beta \lambda \operatorname{th} \sigma \tau) - \\ &\quad - (\lambda p + \beta \lambda \kappa + \sigma \operatorname{th} \sigma \tau) g_s \\ p(0) &= \xi; \quad s(0) = \eta; \quad g_s(0) = g_p(0) = 0 \end{aligned} \quad (16)$$

Если известны решения системы (16)

$$\begin{aligned} p &= F_1(\xi, \eta, \tau), \quad s = F_2(\xi, \eta, \tau), \quad g_p = Q_1(\xi, \eta, \tau), \\ g_s &= Q_2(\xi, \eta, \tau), \end{aligned} \quad (17)$$

то функция g определяется интегрированием уравнения

$$dg/d\tau = \kappa^2 (1 + \alpha + \beta \lambda \operatorname{th} \sigma \tau) s - \frac{1}{2} g_s^2, \quad (18)$$

в котором зависимость s и g_s от τ характеризуется равенствами (17). Найденная таким способом функция $g = Q(\xi, \eta, \tau)$ совместно с первыми двумя равенствами (17) определяет неявным образом искомую производящую функцию $g(p, s, \tau)$.

Изложенный способ вычисления производящей функции является общим и будет ниже применен для расчета процессов радикальной полимеризации, в ходе которых образуются разветвленные макромолекулы. Основной трудностью вычислительного характера, возникающей при расчете кинетики различных процессов, является нахождение характеристик соответствующего уравнения для производящей функции. Важно отметить, что хотя знание характеристик не всегда позволяет получить явное выражение для производящей функции, для вычисления статистических моментов и определения гель-точки, как это будет видно из дальнейшего, достаточно получить соотношения (17). Решения характеристической системы (16) находятся сравнительно просто. Так как первое уравнение этой системы имеет простое решение $p = \xi$, то из четвертого уравнения легко определяется функция $g_s = Q_2(\xi, \eta, \tau)$. Для рассматриваемого конкретного процесса функция Q_2 не зависит от переменной η , а так как, кроме того, $\xi = p$, определенная таким образом $g_s(p, s, \tau)$ оказывается не зависящей от переменной s . Отсюда сразу же следует, что производящая функция $G = (R_\infty / \kappa) g$ линейно зависит от переменной s , т. е., как это, естественно, и должно быть для процесса полимеризации линейных макромолекул, в системе образуются только полимерные монорадикалы ($n = 1$) и молекулы неактивного полимера ($n = 0$). После того, как из четвертого характеристического уравнения будет определена $g_s = Q_2$, из второго уравнения системы (16) находится $s = F_2(\xi, \eta, \tau)$, а затем из третьего уравнения вычисляется $g_p = Q_1(\xi, \eta, \tau)$. Вследствие того, что в рассматриваемом процессе все полимерные радикалы содержат только по одному активному центру, концентрация радикалов будет эквивалентна концентрации активных центров, и поэтому МВР радикалов $C_1(l, \tau)$ будет определяться исключительно величиной $G_s(0, 1, \tau)$. Приведем найденное таким образом точное выражение для МВР полимерных радикалов, справедливое с самого начала полимеризации $\tau = 0$

$$\frac{C_1(l, \tau)}{R_\infty} = \frac{e^{-\beta \kappa l}}{\operatorname{ch} \sigma \tau} \left\{ \beta \kappa \operatorname{sh} \left[\sigma \left(\tau - \frac{l}{\lambda} \right) \right] + \frac{\sigma}{\lambda} \operatorname{ch} \left[\sigma \left(\tau - \frac{l}{\lambda} \right) \right] \right\} \eta \left(\tau - \frac{l}{\lambda} \right) \quad (19)$$

Здесь $\eta(x)$ — единичная функция, равная единице для положительных и нулю для отрицательных x . По прошествии с начала процесса большого по сравнению со временем релаксации t_p промежутка времени вследствие выполнения условия $\sigma t \gg 1$ аргументы у гиперболических функций sh ,

ch в формуле (19) станут много большими единицы для всех значений l , кроме тех, которые близки к $l_{\max} = \lambda t$. Используя асимптотические формулы для функций sh и ch при больших значениях аргумента, легко получить из формулы (19) хорошо известный экспоненциальный закон для МВР полимерных радикалов [10]

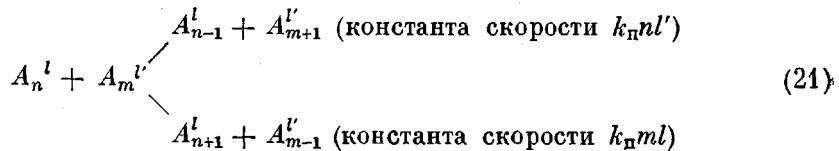
$$C_1(l, t) = \frac{R_\infty}{l} e^{-l/\bar{l}}, \quad (20)$$

где

$$\bar{l} = \frac{\lambda}{\gamma \kappa} = \frac{k_p \mu_0}{(k_o + k_o') R_\infty + k_m \mu_0}$$

Этот закон не применим для описания высокомолекулярного хвоста МВР, где $l \sim l_{\max}$ и времена релаксации радикалов сравнимы с величиной t . Однако вклад высокомолекулярного «хвоста» в основные статистические характеристики МВР вследствие быстрого экспоненциального спада этого распределения с ростом l будет, как показывают несложные оценки, пре-небрежимо мал. Последнее обстоятельство позволяет полностью игнорировать полимерные радикалы, составляющие «хвост» МВР, и пользоваться при расчетах МВР линейных цепей методом «стационарного состояния», который приводит к распределению (20). Для того, чтобы закончить рассмотрение кинетики радикальной полимеризации неразветвленных макромолекул, отметим, что в этом случае интегрирование уравнения (15) позволяет получить явное выражение для МВР полимерных молекул, из которого естественно получаются известные ранее [2] выражения для статистических моментов этого распределения.

Полимеризация с передачей цепи на полимер. Проиллюстрировав предлагаемый метод расчета на примере вычисления МВР линейных макромолекул, перейдем к основной задаче данной работы — расчету кинетики гелеобразования в процессах радикальной полимеризации. Первым процессом такого рода, который мы рассмотрим, будет радикальная полимеризация мономеров, молекулы которых содержат одну двойную связь, с учетом реакции передачи цепи на полимер. Кинетическая схема этой реакции имеет вид



Реакция (21), приводящая к разветвлению полимерных цепей, должна быть принята во внимание при составлении уравнения для функции $C_n(l, t)$. Константа скорости элементарной реакции передачи активности кинетической цепи на полимерное звено k_p будет предполагаться, так же как и для остальных учитываемых при расчете элементарных реакций, не зависящей от структуры реагирующих полимерных цепей. Уравнение для кинетической функции распределения, учитывающее, помимо реакций (3) — (6), также реакцию передачи цепи на полимер (21), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_n}{\partial t} = & (I + k_m \mu_0 R) \delta_{n1} \delta(l) - k_p \mu_0 n \frac{\partial C_n}{\partial l} - [(k_o + k_o') R + k_m \mu_0 + k_p M] n C_n + \\ & + k_p R l (C_{n-1} - C_n) + \frac{k_o}{2} \sum_{m=0}^n m(n-m+2) \int_0^\infty C_{n-m+2}(l-l') C_m(l') dl' + \\ & + [k_o' R + k_m \mu_0 + k_p M] (n+1) C_{n+1} \end{aligned} \quad (22)$$

Вводя производящую функцию, получаем для нее уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} = & (I + k_m \mu_0 R) s - k_n R (s - 1) \frac{\partial G}{\partial p} - [(s - 1)(k_o' R + k_m \mu_0 + \\ & + k_n M) + s(k_p \mu_0 p + k_o R)] \frac{\partial G}{\partial s} + \frac{k_o}{2} \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)^2, \end{aligned} \quad (23)$$

которое вместе с соответствующим начальным условием полностью описывает кинетику рассматриваемого процесса. Полученные из (23) уравнения для N , R и M оказываются в точности совпадающими с соответствующими уравнениями для полимеризации линейных макромолекул (11). Отсюда вытекает, что указанные характеристики МВР, а следовательно и величина P_N , не зависят от значения константы k_n . Этот вывод вполне естествен, так как реакция передачи цепи на полимер (21) не меняет ни суммарного числа полимерных цепей, ни концентрации активных центров. Однако, как это будет видно из дальнейшего, эта реакция может очень сильно влиять на величину P_w и, таким образом, на значение коэффициента полидисперсности $K = P_w / P_N$, приводя к значительному его увеличению.

Коэффициенты $R(t)$ и $M(t)$ уравнения (32), определяемые из решения системы (11), по прошествии очень малого времени релаксации становятся, как было показано выше, равными $R = R_\infty$ и $M = k_p \mu_0 R_\infty t$, т. е. тем значениям, которые определяются с помощью принципа стационарного состояния. Мы примем эти значения при решении уравнения (23), так как вследствие крайней малости релаксационного периода время гелеобразования, хотя оно и может быть существенно меньше времени процесса t_n , все же значительно превышает t_p . В качестве начального условия для уравнения (23) следует, очевидно, в этом случае принять производящую функцию кинетического распределения, которое установится после окончания релаксационного периода. Эта функция $H(p, s)$ может быть взята из известного решения задачи о полимеризации линейных макромолекул, так как вследствие относительной медленности реакции передачи на полимер в течение релаксационного периода разветвленные полимерные цепи практически не успевают образоваться. Если обозначить отношение констант k_n / k_o через ε , то с учетом всего сказанного выше можно представить уравнение (23) в следующем безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \tau} = & \gamma \kappa^2 s - \varepsilon \kappa (s - 1) \frac{\partial g}{\partial p} - [(s - 1) \kappa (\gamma - 1 + \varepsilon \lambda \tau) + \\ & + s(\lambda p + \kappa)] \frac{\partial g}{\partial s} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g}{\partial s} \right)^2 \end{aligned} \quad (24)$$

Для того, чтобы найти решение этого уравнения при начальном условии $g(p, s, 0) = h(p, s) = (\kappa / R_\infty) H(p, s)$, необходимо проинтегрировать характеристическую систему

$$\begin{aligned} dp / d\tau &= \varepsilon \kappa (s - 1); \quad ds / d\tau = [\lambda p + \kappa (\gamma + \varepsilon \lambda \tau)] s - \kappa (\gamma - 1 + \varepsilon \lambda \tau) - g, \\ dg_p / d\tau &= -\lambda s g_s, \quad dg_s / d\tau = \gamma \kappa^2 - [\lambda p + \kappa (\gamma + \varepsilon \lambda \tau)] g_s - \varepsilon g_p \\ dg / d\tau &= \gamma \kappa^2 s - \frac{1}{2} g_s^2 \end{aligned} \quad (25)$$

$$p(0) = \xi; s(0) = \eta; g(0) = h(\xi, \eta); g_p(0) = h_p(\xi, \eta); g_s(0) = h_s(\xi, \eta), \quad (26)$$

аналогичную системе (16), (18) для уравнения (15). Следует отметить, однако, что в отличие от уравнения (15), характеристическая система (25) не может быть аналитически проинтегрирована, а следовательно, производящую функцию для рассматриваемого процесса не удается опре-

делить даже в неявном виде. Однако положение гель-точки, как будет показано ниже, можно найти не только не зная производящей функции, но даже в некоторых случаях и тогда, когда не удается получить аналитических выражений для характеристик $p = F_1(\xi, \eta, \tau)$, $s = F_2(\xi, \eta, \tau)$. Как известно [14], математическим условием, определяющим положение гель-точки, является обращение в этой точке в бесконечность коэффициента полидисперсности $K = P_w / P_n$. Так как P_n отлична от нуля, для нахождения гель-точки необходимо вычислить значение времени τ^* , по истечении которого величина P_w станет бесконечно большой. Используя (2), можно записать выражение для коэффициента полидисперсности через статистические моменты $K = v_0^0 v_0^2 / (v_0^1)^2$, откуда непосредственно следует наиболее удобное выражение для условия, определяющего гель-точку $\tau = \tau^*$

$$v_0^2(\tau^*) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} l^2 C_n(l, \tau^*) dl = \frac{\kappa}{R_\infty} g_{pp}(0, 1, \tau^*) = \infty \quad (27)$$

Таким образом, наша задача заключается в нахождении производной g_{pp} в точке $p = 0$, $s = 1$ и определении значения τ^* , при котором эта производная станет бесконечно большой. Так как

$$\begin{aligned} g_{pp} &= \frac{\partial g_p}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial p} + \frac{\partial g_p}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial p}; \quad \frac{\partial \xi}{\partial p} = \frac{F_{2\eta}}{\Delta}; \\ \frac{\partial \eta}{\partial p} &= -\frac{F_{2\xi}}{\Delta} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\Delta = F_{1\xi} F_{2\eta} - F_{1\eta} F_{2\xi},$$

а производные $\partial g_p / \partial \xi$ и $\partial g_p / \partial \eta$ конечны, очевидно, что в гель-точке должен обращаться в нуль определитель Якоби (якобиан) функций F_1 , F_2 , взятый при $p = 0$, $s = 1$ или, что тоже самое, при $\xi = 0$, $\eta = 1$:

$$\Delta(\tau^*) = \left[\frac{\partial F_1}{\partial \xi} \frac{\partial F_2}{\partial \eta} + \frac{\partial F_1}{\partial \eta} \frac{\partial F_2}{\partial \xi} \right]_{\substack{\xi=0 \\ \eta=1}} = 0 \quad (29)$$

Легко показать, что при $\tau = \tau^*$ вместе с $g_{pp}(0, 1, \tau)$ обращаются в бесконечность также и остальные производные второго порядка $g_{ps}(0, 1, \tau)$ и $g_{ss}(0, 1, \tau)$, а следовательно, и статистические моменты кинетического распределения $v_1^1(\tau)$ и $v_2^0(\tau)$. Можно также показать, что одновременно со статистическими моментами второго порядка в гель-точке становятся бесконечными все моменты более высоких порядков, что свидетельствует о крайней гетерогенности кинетического распределения. Весьма существенным является то, что эта гетерогенность появляется не только в распределении полимерных цепей по степеням полимеризации l , но в равной мере также и в распределении их по числам активных центров n . Таким образом, с необходимостью следует важный вывод о том, что сильно разветвленные полимерные цепи, ответственные за появления геля, характеризуются не только аномально большой степенью полимеризации, но также и огромными значениями числа содержащихся в них активных центров. В силу этого всякий расчет гель-точки, не учитывающий существования полирадикалов, будет заведомо неправильным.

Обращаясь к условию (29), легко заметить, что для нахождения величины τ^* достаточно определить только производные от характеристик, взятые в единственной точке $\xi = 0$, $\eta = 1$. Если ввести обозначения для этих производных

$$\begin{aligned} x_1 &= F_{1\xi}(0, 1, \tau), \quad y_1 = F_{1\eta}(0, 1, \tau) \\ x_2 &= F_{2\xi}(0, 1, \tau), \quad y_2 = F_{2\eta}(0, 1, \tau), \end{aligned} \quad (30)$$

то, дифференцируя первые два уравнения (26) соответственно по ξ и η и полагая затем $\xi = 0$, $\eta = 1$, получим следующую систему линейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} dx_1 / d\tau &= \varepsilon \kappa x_2; \quad dx_2 / d\tau = \lambda x_1 + \kappa(\gamma + \varepsilon \lambda \tau)x_2 - Q_{2\xi}^0 \\ dy_1 / d\tau &= \varepsilon \kappa y_2; \quad dy_2 / d\tau = \lambda y_1 + \kappa(\gamma + \varepsilon \lambda \tau)y_2 - Q_{2\eta}^0 \end{aligned} \quad (31)$$

$$x_1(0) = y_2(0) = 1; \quad x_2(0) = y_1(0) = 0$$

Для интегрирования этой системы необходимо определить зависимость от времени производных $Q_{2\xi}^0(\tau)$ и $Q_{2\eta}^0(\tau)$ функции $g_s = Q_2(\xi, \eta, \tau)$, взятых в точке $\xi = 0$, $\eta = 1$. Чтобы найти функцию Q_2 , следует конкретизировать начальное условие к уравнению (24), т. е. зависимость $h(\xi, \eta)$. Так как за релаксационной период достигается лишь ничтожная часть от степени превращения, соответствующей гель-точке, то, как показывает проведенный анализ, можно положить $h_p = 0$. С другой стороны, за этот же период успевает установиться стационарное распределение радикалов (20), которому соответствует $h_s = \gamma \kappa^2 / (\lambda_p + \gamma \kappa)$. Принимая во внимание соотношения

$$h_p(\xi, \eta) = 0, \quad h_s(\xi, \eta) = \frac{\gamma \kappa^2}{\lambda \xi + \gamma \kappa}, \quad (32)$$

легко показать, что $g_s = h_s$ и $\varepsilon \kappa g_p + [\lambda p + \kappa(\gamma + \varepsilon \lambda \tau)]g_s = \varepsilon \kappa h_p + (\lambda \xi + \gamma \kappa)h_s$, будут двумя первыми интегралами системы (25). Отсюда сразу же следует, что $Q_2 = h_s$ и, следовательно, $Q_{2\xi}^0 = -\lambda / \gamma$, а $Q_{2\eta}^0 = 0$. Подставляя эти значения в систему (31) и интегрируя ее, легко получить решения, подстановка которых в якобиан (29) дает следующее уравнение для определения τ^*

$$\frac{\varepsilon \kappa \lambda}{\gamma} \int_0^{\tau^*} (\tau^* - \tau) \exp \left\{ -\kappa \left(\gamma \tau + \frac{\varepsilon \lambda}{2} \tau^2 \right) \right\} d\tau = 1 \quad (33)$$

Так как время гелеобразования значительно превышает время релаксации t_p , можно показать, что верхний предел интегрирования в формуле (33) с большой степенью точности может быть заменен на бесконечность. Используя это обстоятельство, легко написать решение уравнения (33)

$$\begin{aligned} \tau^* &= u[\gamma + 1 - 2u\Phi(u)]/\gamma \kappa \Phi(u) \\ \Phi(u) &= e^{u^2} \int_u^\infty e^{-x^2} dx; \quad u = \left(\frac{\gamma^2 \kappa}{2\varepsilon \lambda} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

Следует отметить, что в ходе вычислений мы предполагаем время гелеобразования много большим времени релаксации, но в то же время много меньшим времени процесса. В силу этого предположения из всех решений уравнения (33) имеют смысл только те, которые удовлетворяют неравенству $1 \gg \tau^* \gg \kappa^{-1}$. Анализ формулы (34) показывает, что таким значениям τ^* соответствует только та допустимая область изменений параметра u , в которой $\gamma \kappa \gg u \gg 1$. Пользуясь в этой области асимптотическим выражением функции $\Phi(u)$ при больших значениях ее аргумента $\Phi(u) = 1/2u$, выпишем окончательное выражение для точки гелеобразования

$$\frac{M}{\mu_0} = \tau^* = \frac{2u^2}{\kappa} = \frac{\gamma^2}{\varepsilon \lambda} = \frac{[(k_0 + k_0')R_\infty + k_n \mu_0]^2}{k_n \mu_0 k_0 R_\infty}, \quad (35)$$

справедливое при тех значениях параметров, для которых выполняется неравенство $\gamma \kappa \gg u \gg 1$.

Из формулы (35) видно, что степень превращения в гель-точке (или время гелеобразования) проходит через минимум при увеличении кон-

станты рекомбинации k_o . Если обрыв кинетической цепи происходит только путем диспропорционирования ($k_o = 0$), то $\tau^* \rightarrow \infty$, и гель вообще не образуется.

Полимеризация диеновых мономеров. Другим примером процесса радикальной полимеризации, в ходе которого возможно образование геля, может служить полимеризация диеновых мономеров. Характерной особенностью кинетики этого процесса является наличие реакции сшивания полимерных цепей, приводящей к образованию разветвленных структур и протекающей по следующей схеме:



Если через k_c обозначить константу скорости элементарной реакции присоединения активного центра к непрореагировавшей двойной связи полимерного звена, то константа скорости реакции сшивания (36) будет, очевидно, равна $k_c(nl' + ml)$. Кинетическое уравнение, описывающее процесс полимеризации диенов, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_n}{\partial t} = & (I + k_m \mu_0 R) \delta_{n1} \delta(l) - k_p \mu_0 n \frac{\partial C_n}{\partial l} - [(k_o + k_o')R + \\ & + k_m \mu_0 + k_c M] n C_n - k_c R I C_n + (k_o' R + k_m \mu_0) (n+1) C_{n+1} + \\ & + \frac{k_o}{2} \sum_{m=0}^{n+1} m(n-m+2) \int_0^l C_{n-m+2}(l-l') C_m(l') dl' + \quad (37) \\ & + \frac{k_c}{2} \sum_{m=0}^n \int_0^l [m(l-l') + (n-m)l'] C_{n-m}(l-l') C_m(l') dl' \end{aligned}$$

Так как реакция сшивания не меняет суммарного числа активных центров в реагирующих полимерных цепях, очевидно, что величины R и M также, как и для рассмотренных выше процессов, определяются из решения уравнений (11). Что касается концентрации полимерных цепей N , то ее величина будет, естественно, уменьшаться вследствие реакции сшивания, однако это уменьшение будет весьма незначительным. Соответствующая безразмерная форма уравнения для производящей функции процесса полимеризации диенов имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \tau} = & \gamma \kappa^2 s + \varepsilon \kappa \frac{\partial g}{\partial p} - [(s-1)\kappa(\gamma-1) + s(\lambda p + \kappa + \varepsilon \kappa \lambda \tau)] \frac{\partial g}{\partial s} + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g}{\partial s} \right)^2 - \varepsilon s \frac{\partial g}{\partial s} \frac{\partial g}{\partial p}, \quad (38) \end{aligned}$$

где $\varepsilon = k_c / k_o$.

Из характеристической системы этого уравнения

$$\begin{aligned} dp/d\tau = & \varepsilon(sq_s + \kappa); \quad ds/d\tau = [p + \gamma(\kappa + \varepsilon \lambda \tau) + \varepsilon g_p]s - \kappa(\gamma-1) - g_s; \quad (39) \\ dg_p/d\tau = & -\lambda s g_s; \quad dg_s/d\tau = \gamma \kappa^2 - [\lambda p + \kappa(\gamma + \varepsilon \lambda \tau) + \varepsilon g_p]g_s \end{aligned}$$

для функций, определяемых соотношениями (30), может быть легко получена система линейных дифференциальных уравнений, аналогичная (31). Используя выражения для двух первых интегралов уравнений (39), можно указанную систему представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} dx_1/d\tau = & \varepsilon \kappa x_2 - \varepsilon \lambda / \gamma; \quad dx_2/d\tau = \gamma \kappa x_1 + \lambda(\gamma + 1) / \gamma; \\ dy_1/d\tau = & \varepsilon \kappa y_2; \quad dy_2/d\tau = \gamma \kappa y_1; \quad (40) \\ x_1(0) = y_2(0) = & 1; \quad x_2(0) = y_1(0) = 0 \end{aligned}$$

Интегрируя уравнения (40) и подставляя найденные решения в якобиан (29), получим алгебраическое уравнение для определения гель-точки. Из решения этого уравнения получается следующее выражение для степени превращения, при которой происходит выпадение геля в процессе радикальной полимеризации диеновых соединений:

$$\frac{M}{\mu_0} = \tau^* = \frac{\gamma^2}{\varepsilon\lambda(1+2\gamma)} = \frac{[(k_o + k'_o)R_\infty + k_m\mu_0]^2}{k_m\mu_0[(3k_o + 2k'_o)R_\infty + 2k_m\mu_0]} \quad (41)$$

Отметим, что при одинаковых значениях параметров ε , λ , γ время гелеобразования для процесса полимеризации диенов (41) ниже, чем для процесса с передачей цепи на полимер (35), так что реакция сшивания по двойным связям является более «эффективной» для образования макроскопических трехмерных структур.

Очевидно, физически это связано с тем, что в процессе полимеризации диенов сшивание макромолекул не приводит к обрыву кинетической цепи, в то время как при полимеризации мономеров с одной двойной связью сшивание всегда обусловлено рекомбинацией радикалов.

В заключение этой статьи мы хотели бы высказать предположение, что рассмотренные здесь процессы, по-видимому, имеют непосредственное отношение к процессу ω -полимеризации. Как известно, ω -полимер представляет собой трехмерный спиральный полирадикал [1, 2]. Образование ω -полимеров наблюдалось только в таких системах, где присутствуют либо диеновые мономеры, либо мономеры типа метилакрилата, для которых достаточно велика скорость реакции передачи цепи на полимер.

Зародыши ω -полимера обладают всеми указанными выше свойствами частиц геля (макроскопические размеры и наличие большого числа активных центров); поэтому представляется правдоподобным гипотеза, что образование зародышей ω -полимера идет по одному из механизмов гелеобразования, рассмотренных в данной работе.

Превращение макроскопического полирадикала либо в неактивный гель, либо в ω -полимер может быть связано с особенностями реакций внутреннего сшивания в разветвленном полирадикале.

Выводы

1. Показано, что при расчете кинетики образования геля необходимо учитывать наличие возникающих в ходе процесса полирадикалов, для описания молекулярно-весового распределения (МВР) которых нельзя пользоваться принципом «стационарного состояния».

2. Предложен общий метод расчета кинетики гелеобразования и статистических характеристик МВР в процессах гомогенной радикальной полимеризации.

3. На основании предложенной теории рассчитано положение гель-точек для процессов полимеризации диеновых соединений и полимеризации мономеров с одной двойной связью с учетом реакции передачи цепи на полимер.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
- К. Бамфорд, У. Барб, А. Дженткинс, П. Опьюн, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
- P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 3096, 1941.
- W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943.
- W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 12, 125, 1944.
- A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A222, 542, 1954.

7. P. A. Small, J. Polymer Sci., 18, 431, 1955.
 8. J. Scanlan, Trans Faraday Soc., 52, 1286, 1956.
 9. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1953.
 10. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
 11. C. H. Bamford, H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 50, 1097, 1954.
 12. G. M. Saidel, S. Katz, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1149, 1968.
 13. Э. Камке, Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка, изд-во «Наука», 1966.
 14. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
-

KINETIC THEORY OF GEL FORMATION IN HOMOGENEOUS RADICAL POLYMERIZATION

S. I. Kuchanov, L. M. Pisman

Summary

The kinetics of homogeneous radical polymerization processes leading to formation of branched polymer chains have been studied. A general method is suggested for calculation of the kinetics of gel formation and statistical characteristics of the molecular weight distribution in the processes studied, based on the generating functions method. In calculating the conditions of gel formation it is necessary to take into account the presence of the polyyradicals formed during the process, for which the molecular weight distribution cannot be described using the «steady state principle». On the basis of the suggested theory, the position of the gel-point for polymerization of diene compounds and the polymerization involving chain transfer to polymer has been calculated.
