

УДК 541.64:542.952

К ТЕОРИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ  
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНИЦИATOROV*Иванов В. А., Кучанов С. И., Иванчев С. С.*

Рассчитан состав и микроструктура блок-сополимеров, получающихся при двухстадийном процессе полимеризации с участием полиинициаторов, молекулы которых содержат два типа перекисных групп, отличающихся по термоустойчивости. Вычислено ММР продуктов гомополимеризации, образующихся под действием таких полифункциональных инициаторов, при неизотермическом проведении процесса. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

Полифункциональные перекисные соединения, содержащие в составе своей молекулы более одной перекисной группы, как инициаторы радикальной полимеризации, имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными монофункциональными инициаторами [1–4]. Они позволяют существенно повысить молекулярную массу образующегося полимера без уменьшения скорости полимеризации [5–7], а также сравнительно просто получать блок-сополимеры заданной структуры [8–10]. Ранее был проведен расчет изотермического процесса под действием полифункционального инициатора с одним типом перекисных групп [11]. В данной работе рассматривается блок-сополимеризация в случае, когда олигоперекиси содержат несколько типов таких групп. Далее показано, как, используя решение этой задачи, рассчитать ММР продуктов гомополимеризации с участием полиинициаторов при неизотермическом режиме проведения процесса.

Рассмотрим двухстадийный процесс получения блок-сополимеров при участии полиинициатора с двумя типами перекисных групп, сильно различающимися по термоустойчивости, так что на каждой из стадий распадаются группы и образуются элементарные полимерные цепи лишь одного типа. Константы распада  $k_i$  и эффективности инициирования  $j_i$  перекисных групп  $i$ -го типа ( $i=1, 2$ ) предполагаются независящими от их расположения в молекуле и от того, распались или нет соседние с ними группы. Распределение молекул инициатора по числу в них перекисных групп разных типов и по их взаимному расположению предполагается произвольным.

Более простая задача, в которой полиинициатор содержал перекисные группы только одного типа, была решена ранее [11] кинетическим методом. Хотя этот метод позволяет получать искомые результаты и в случае инициатора с несколькими типами групп, в рассматриваемом далее случае более удобен статистический подход. Согласно последнему вместо того, чтобы решать соответствующие кинетические уравнения, каждая индивидуальная молекула рассматривается как отдельная реализация некоторого случайного процесса условного движения вдоль цепи блок-сополимера. Состояниями  $S_i$  такого процесса будут элементарные полимерные цепи мономерных звеньев  $i$ -го типа ( $i=1, 2$ ) и  $S_0$ , означающее выход за пределы макромолекулы.

Проиллюстрируем эквивалентность статистического и кинетического методов на простом примере полиинициатора с одним типом групп.

В работе [11] была кинетически выведена следующая формула для распределения  $P_m$  макромолекул по числу  $m$  в них элементарных полимерных цепей

$$P_m = P \rho^{m-1} (1-\rho), \quad \rho = 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j [1 - (1-\theta)^j] / \theta \sum_{j=1}^{\infty} j \alpha_j \quad (1)$$

$$P = P_0^0 \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j [1 - (1-\theta)^j],$$

где  $\theta = f(1-e^{-r})$  — доля эффективно распавшихся перекисных групп,  $\alpha_j$  — доля молекул инициатора с  $j$  такими группами. Если отнести  $P_m$  к суммарной концентрации всех полимерных молекул  $P$ , то полученная величина  $\rho^{m-1}(1-\rho)$  при статистическом подходе будет иметь смысл вероятности обнаружить в выбранной наугад макромолекуле ровно  $m$  элементарных полимерных цепей. Та же самая вероятность может быть получена, если рассмотреть макромолекулу как реализацию однородной марковской цепи [12] с переходной матрицей

$$Q = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1-\rho & \rho \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $\rho$  и  $1-\rho$  — вероятности перехода из состояния  $S_1$  в  $S_1$  и в  $S_0$  соответственно. Тогда вероятность  $\rho^{m-1}(1-\rho)$  молекуле иметь  $m$  элементарных полимерных цепей равна вероятности  $m-1$  шага до перехода в поглощающее состояние  $S_0$  при условии, что процесс начинается в состоянии  $S_1$ . Параметр  $\rho = N_{11}/(N_{11} + N_{10})$  и величина  $P = N_{01}$  определяются концентрациями  $N_{11}$  закрытых,  $N_{01}$  и  $N_{10}$  полуоткрытых кластеров\*, начинаяющих и заканчивающих молекулу полимера. Из определения параметра  $\rho$  следует, что вероятность перехода от одной цепи к другой равна вероятности выбрать соответствующий связывающий эти цепи кластер из числа  $N_{11} + N_{10}$  кластеров. Концентрации  $N_{ij}$  определяются начальной концентрацией  $P_0^0$  и распределением  $\alpha_j$  молекул инициатора по числу в них перекисных групп

$$N_{10} = N_{01} = P_0^0 \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j [1 - (1-\theta)^j] \quad (3)$$

$$N_{11} = \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j [j\theta + (1-\theta)^j - 1]$$

В рассматриваемом процессе получения блок-сополимеров структура макромолекул представляет собой последовательность полимерных цепей двух типов, разделенных перекисными кластерами. Будем обозначать через  $N_{ij}$  концентрации закрытых кластеров, соединяющих цепь типа  $i$  с цепью типа  $j$ , а через  $N_{0i}$  и  $N_{i0}$  — концентрации полуоткрытых кластеров, соединяющих цепь  $i$ -го типа с началом или концом макромолекулы. При этом  $N_{ij} = N_{ji}$  для всех  $0 \leq i, j \leq 2$ .

Полимерные молекулы, образовавшиеся на первой стадии процесса, удобно в дальнейшем рассматривать как полиинициатор сложной структуры, в котором кластеры перекисных групп второго типа разделены элементарными цепями первого типа. Используя этот факт, можно показать, что молекулы блок-сополимера описываются однородной цепью Маркова

\* Понятие кластеров и их классификация приведены в работе [11].

с переходной матрицей

$$Q = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ v_{10} & v_{11} & v_{12} \\ v_{20} & v_{21} & v_{22} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Вероятности перехода  $v_{ij}$  из состояния  $i$  в  $j$  и вероятности  $a_i$  начальных состояний  $S_i$  определяются концентрациями соответствующих кластеров по формулам

$$v_{ij}=N_{ij} / \sum_{j=0}^2 N_{ij}, \quad a_i=N_{0i} / (N_{01}+N_{02}) \quad (i=1, 2) \quad (5)$$

Величины  $N_{ij}$  просто выражаются через концентрации  $A_j$ ,  $B_j$  и  $C_j$  соответственно открытых, полуоткрытых и закрытых кластеров, содержащих  $j$  перекисных групп второго типа к моменту начала второй стадии

$$\begin{aligned} N_{01} &= N_{10} = 0,5 \sum B_j (1-\theta_2)^j, \quad N_{20} = N_{02} = \\ &= \sum (A_j + 0,5B_j) [1 - (1-\theta_2)^j] \\ N_{12} &= N_{21} = \sum (0,5B_j + C_j) [1 - (1-\theta_2)^j] \\ N_{11} &= \sum C_j (1-\theta_2)^j \\ N_{22} &= \sum (A_j + B_j + C_j) [j\theta_2 - 1 + (1-\theta_2)^j] \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\theta_2 = f_2(1-e^{-t})$  равно доле эффективно распавшихся групп второго типа по прошествии времени  $t$  в ходе второй стадии, а  $t = k_2 t$ . Концентрации  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $C_j$  зависят от состава и микроструктуры исходного инициатора и должны быть вычислены заново в каждом конкретном случае.

В качестве примера приведем расчеты этих концентраций, когда используется полиинициатор с одинаковым числом  $n$  чередующихся групп каждого типа. Если эффективность  $f_1$  меньше единицы, то к концу первой стадии образуются кластеры, представляющие собой блоки нераспавшихся групп второго типа и неэффективно распавшихся групп первого типа. В частности, вероятность молекуле инициатора превратиться после первой стадии в открытый кластер равна вероятности того, что все группы первого типа в ней распадутся неэффективно. Так как все акты распада предполагаются независимыми, то эта вероятность равна  $(1-f_1)^n$ . Поэтому концентрация открытых кластеров выражается через концентрацию молекул инициатора  $P_0^0$  и  $f_1$

$$A_j = P_0^0 (1-f_1)^j \text{ при } j=n; \quad A_j = 0 \text{ при } j \neq n \quad (7)$$

Закрытые кластеры длиной  $j$  содержат  $j-1$  неэффективно распавшуюся группу первого типа и ограничены полимерными цепями, которые образовались в результате эффективных актов распада этих групп. Так как началом закрытого кластера может быть любая из  $n-j$  групп первого типа исходного инициатора, то из него кластер может образоваться  $n-j$  способами, вероятность каждого из которых равна  $f_1^2 (1-f_1)^{j-1}$ .

Следовательно,

$$C_j = P_0^0 (1-f_1)^{j-1} f_1^2 (n-j) \quad (8)$$

При расчете концентрации полуоткрытых кластеров нужно учесть, что на разных концах инициатора находятся группы различных типов. С учетом этого вероятность такого кластера, имеющего  $j$  групп второго типа, равна  $f_1 (1-f_1)^j$  ( $j=0, 1, \dots, n-1$ ) или  $f_1 (1-f_1)^{j-1}$ , ( $j=1, 2, \dots, n$ ) в зависимости от того, начинается он с группы первого или второго типа. По-

этому

$$B_0 = P_0^0 f_1; B_j = P_0^0 f_1 (2-f_1) (1-f_1)^{j-1} \quad (9)$$

при  $j=1, 2, \dots, n-1; B_n = P_0^0 f_1 (1-f_1)^{n-1}$

Изложенный выше алгоритм расчета  $A_j, B_j, C_j$  может быть применен для вычисления этих концентраций в случае полинициатора произвольной микроструктуры, для этого необходимо найти вероятности всех соответствующих комбинаций из распавшихся и нераспавшихся групп.

Подставляя полученные значения (7)–(9) в формулы (6) с учетом (5), получим

$$\begin{aligned} v_{10} &= (1-\theta_2/2)\varphi_1; v_{11} = f_1(1-\theta_2)\varphi_2; v_{12} = (\theta_2/2)\varphi_3 \\ v_{20} &= (1-f_1/2)\varphi_1; v_{22} = \theta_2(1-f_1)\varphi_2; v_{21} = (f_1/2)\varphi_3 \\ a_1 &= f_1(1-\theta_2/2)/(f_1+\theta_2-f_1\theta_2); a_2 = \theta_2(1-f_1/2)/(f_1+\theta_2-f_1\theta_2) \\ \varphi_1 &= [1-(1-f_1)^n(1-\theta_2)^n]/n(f_1+\theta_2-f_1\theta_2) \\ \varphi_2 &= [n(f_1+\theta_2-f_1\theta_2)-1+(1-f_1)^n(1-\theta_2)^n]/n(f_1+\theta_2-f_1\theta_2)^2 \\ \varphi_3 &= \{2n(f_1+\theta_2-f_1\theta_2)-(2+f_1\theta_2-f_1-\theta_2)[1-(1-f_1)^n(1-\theta_2)^n]\}/ \\ &\quad /n(f_1+\theta_2-f_1\theta_2)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Описание молекул блок-сополимера с помощью цепи Маркова позволяет получить исчерпывающую информацию об их строении. Применяя методы теории этих цепей [12], можно вычислить вероятность любой последовательности элементарных цепей в макромолекуле. В частности, доли (вероятности) различных диад из цепей в процессе с участием полинициатора с чередующимися типами групп, которому отвечают параметры марковской цепи [10], равны

$$\begin{aligned} (S_1 S_1) &= \frac{f_1^2(1-\theta_2)\varphi_2 n}{(f_1+\theta_2)n-1+(1-f_1)^n(1-\theta_2)^n} \\ (S_2 S_2) &= \frac{\theta_2^2(1-f_1)\varphi_2 n}{(f_1+\theta_2)n-1+(1-f_1)^n(1-\theta_2)^n} \\ (S_1 S_2) &= \frac{f_1\theta_2\varphi_3 n}{(f_1+\theta_2)n-1+(1-f_1)^n(1-\theta_2)^n} \end{aligned} \quad (11)$$

Для вычисления распределения  $P(m_1, m_2)$  молекул блок-сополимера по числу в них полимерных цепей обоих типов удобно сначала найти его производящую функцию

$$U(x_1, x_2, \tau) = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} P(m_1, m_2, \tau) x_1^{m_1} x_2^{m_2}, \quad (12)$$

которая для цепи Маркова может быть записана в матричной форме

$$U(\mathbf{x}, \tau) = P \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a} X (\bar{Q} X)^{n-1} \mathbf{b} = P \mathbf{a} X (E - \bar{Q} X)^{-1} \mathbf{b} \quad (13)$$

Здесь  $P=N_{01}+N_{02}$  – суммарная концентрация макромолекул; компоненты вектора – строки  $\mathbf{a}$  и вектора-столбца  $\mathbf{b}$  соответственно равны  $a_i = N_{0i}/P$ ;  $b_i = v_{i0}$  ( $i=1, 2$ ), а матрицы  $E, X$  и  $\bar{Q}$  имеют вид

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; X = \begin{pmatrix} x_1 & 0 \\ 0 & x_2 \end{pmatrix}; \bar{Q} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Раскрывая формулу (13) с учетом (14), получим

$$U = P \frac{(a_1 v_{12} v_{20} + a_2 v_{21} v_{10} - a_1 v_{22} v_{10} - a_2 v_{11} v_{20}) x_1 x_2 + a_1 v_{10} x_1 + a_2 v_{20} x_2}{1 - v_{11} x_1 - v_{22} x_2 - (v_{12} v_{21} - v_{11} v_{22}) x_1 x_2} \quad (15)$$

Разложение  $U$  в ряд Тейлора по степеням  $x_1$  и  $x_2$  позволяет согласно формуле (12) найти  $P(m_1, m_2)$ , которое равно

$$P_{V_{11}^{m_1} V_{22}^{m_2}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(m_1-1)!(m_2-1)!}{[(j-1)!]^2 (m_1-j)!(m_2-j)!} \times \\ \times \left[ \frac{a_1 v_{20}}{v_{12}} + \frac{a_2 v_{10}}{v_{21}} + \frac{(m_1-j)a_1 v_{10}}{j v_{11}} + \frac{(m_2-j)a_2 v_{20}}{j v_{22}} \right] \left( \frac{v_{12} v_{21}}{v_{11} v_{22}} \right)^j \quad (16)$$

С помощью производящей функции (15) легко определить среднее число  $\bar{m}_i$  цепей каждого типа и средний состав молекул блок-сополимера  $\xi$

$$\bar{m}_i = \frac{\partial U}{\partial x_i} \Big|_{x_1=x_2=1} \quad (i=1, 2); \quad \xi = \frac{\bar{m}_1 \bar{l}_1}{\bar{m}_1 \bar{l}_1 + \bar{m}_2 \bar{l}_2}, \quad (17)$$

где  $\bar{l}_i$  — средние длины полимерных цепей соответствующего типа.

Подставляя соотношения (10) в общие формулы (11), (15), (17), можно найти параметры блок-сополимеров в случае полининициатора с произвольным числом чередующихся перекисных групп. В частности, средний состав не зависит от числа  $n$  таких групп и равен

$$\xi = f_1 \bar{l}_1 / (f_1 \bar{l}_1 + \theta_2 \bar{l}_2) \quad (18)$$

Приведем для иллюстрации значения вероятностей различных диад для двух важных случаев. При использовании диперекисей ( $n=1$ ), когда параметры  $\varphi_i$  в формуле (10) равны  $\varphi_1=\varphi_3=1$ ,  $\varphi_2=0$ , имеем

$$(S_1 S_1) = (S_2 S_2) = 0, \quad (S_1 S_2) = 1 \quad (19)$$

Как следует из выражения (19), цепи разных типов в сополимере строго чередуются. Второй интересный случай, когда  $n$  достаточно велико. Здесь можно пренебречь в формулах (11) малыми членами, что приводит к соотношению

$$(S_1 S_1) = f_1^2 (1 - \theta_2) / (f_1 + \theta_2) (f_1 + \theta_2 - f_1 \theta_2) \\ (S_2 S_2) = \theta_2^2 (1 - f_1) / (f_1 + \theta_2) (f_1 + \theta_2 - f_1 \theta_2) \\ (S_1 S_2) = 2 f_1 \theta_2 / (f_1 + \theta_2) (f_1 + \theta_2 - f_1 \theta_2) \quad (20)$$

Предложенный в настоящей работе подход позволяет найти распределение макромолекул по числу в них элементарных цепей не только в изотермическом, но и в переменном температурном режиме. В этом случае константа распада и эффективность инициирования являются произвольными функциями времени, которые определяются законом изменения температуры в зоне реакции. Рассмотрим вначале двухстадийный процесс гомополимеризации с участием полининициатора с одинаковыми перекисными группами, когда в момент времени  $t_1$  происходит резкое изменение температуры, вследствие которого скачкообразно от  $k_1$  до  $k_2$  и от  $f_1$  до  $f_2$  меняются константы распада и эффективность инициирования. Эта задача эквивалентна рассмотренной выше, что позволяет сразу указать ее решение. Расчет показывает, что распределение макромолекул по суммарному числу в них элементарных цепей обоих типов определяется формулой (1), в которой параметр

$$\theta = f_1 (1 - e^{-k_1 t_1}) + f_2 e^{-k_1 t_1} (1 - e^{-k_2 t_1}) \quad (21)$$

Внутри макромолекул элементарные цепи, образовавшиеся на разных стадиях, распределены по закону случая с вероятностями, пропорциональными их долям. Результаты, полученные для двухстадийного процесса, легко распространить по индукции на процесс с произвольным количеством стадий. Устремляя затем их число к бесконечности, а продолжительность каждой к нулю и переходя к пределу, получим распределение макромолекул по числу элементарных цепей при произвольном температур-

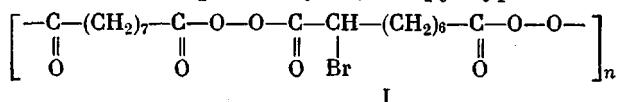
ном режиме. Это распределение имеет вид (1), а его параметр  $\theta$ , равный доле эффективно распавшихся групп к моменту времени  $t$ , в общем случае определяется соотношением

$$\theta = \int_0^t f(t') k(t') \exp \left\{ - \int_0^{t'} k(t'') dt'' \right\} dt' \quad (22)$$

Если можно пренебречь зависимостью эффективности распада  $f$  от температуры, то  $f$  не зависит от  $t$  и формула (22) имеет вид

$$\theta = f \left( 1 - \exp \left\{ - \int_0^t k(t') dt' \right\} \right) \quad (23)$$

Результаты расчета сопоставлены нами с экспериментальными данными, полученными в работах [3, 13] при изучении полимеризации стирола в присутствии полинициаторов следующей структуры:



I

Из рис. 1 видно, что кинетика процесса полимеризации под действием таких полиперекисей хорошо описывается двухстадийной моделью. Точки

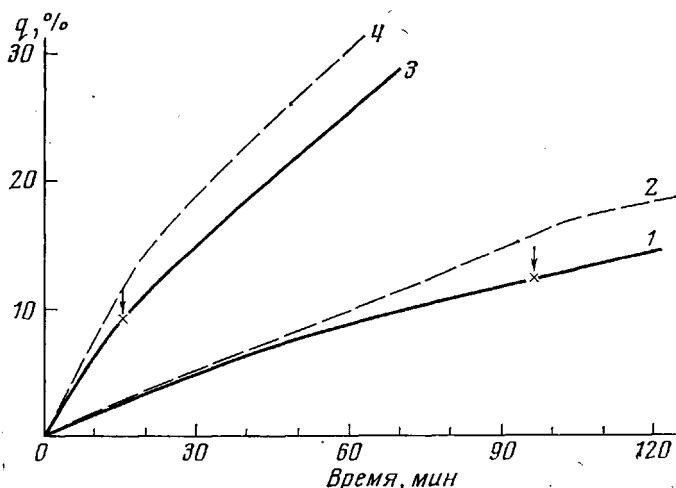


Рис. 1. Зависимость конверсии  $q$  от времени полимеризации стирола в присутствии олигоперекиси I при исходной концентрации перекисных групп 0,025 моль/л и температуре 60 (1, 2) и 80° (3, 4). Кривые 1, 3 построены теоретически по известным кинетическим параметрам процесса [13]; кривые 2, 4 определены экспериментально в работе [13]. Точки на кривых 1, 3, соответствующие моменту смены стадий, показаны стрелками

излома кинетических кривых, отвечающие моменту окончания первой стадии, совпадают с характерным временем распада ( $1 \sim 1/k_1$ ) лабильных перекисных групп.

Экспериментально установлено, что молекулярная масса продуктов полимеризации под действием полиперекиси линейно возрастает с конверсией в широкой области ее значений [3]. Подобное изменение молекулярной массы в ходе процесса является характерным для полимеризации на «живых цепях». В этом процессе, так же как и при рассматриваемой нами полимеризации с участием полинициаторов, быстро устанавливается постоянное число полимерных цепей  $P$ , которое в дальнейшем ходе процесса

не меняется. Поэтому средняя степень полимеризации  $\bar{P}_n = M_0 q / P$  будет пропорциональна конверсии  $q$ , а множитель пропорциональности равен отношению начальной концентрации мономера  $M_0$  к  $P$ . В частности, используя найденное выше выражение для  $P$  в случае полимеризации под

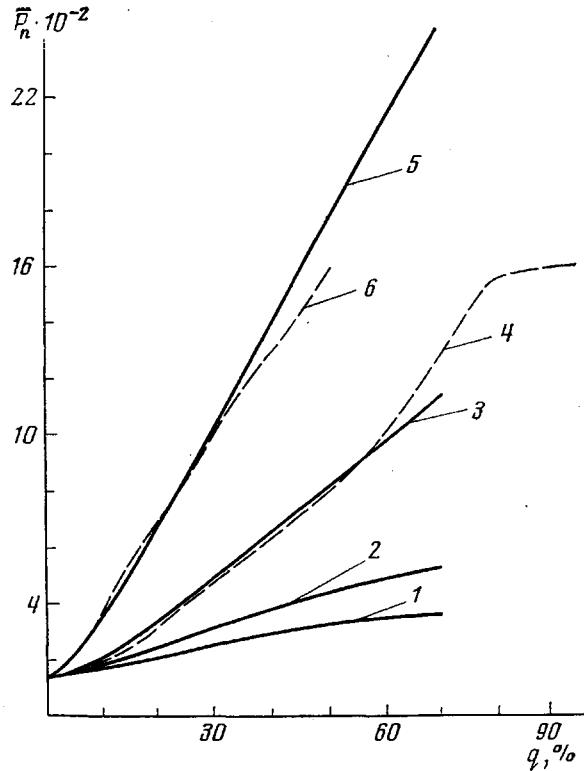


Рис. 2. Изменения средней степени полимеризации с конверсией для полимеризации стирола в присутствии олигоперекиси I с различным числом групп при  $c_{\text{ппр}}^0 = 0,025 \text{ моль/л}$  и  $80^\circ$ :  $n=1$  (1), 2 (2), 4,6 (3, 4), 10,7 (5, 6). Сплошные линии построены по формуле (24), пунктиры — экспериментальные зависимости, приведенные в работе [3]

действием инициатора с  $n$  чередующимися группами двух типов, значительно отличающимися по термоустойчивости, получим зависимость  $\bar{P}_n$  от конверсии в ходе второй стадии

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{c_{\text{ппр}}^0} \frac{nq}{[1 - (1-f_1)^n (1-\theta_2)^n]}, \quad (24)$$

где  $c_{\text{ппр}}^0$  — исходная концентрация перекисных групп в мономере. При возрастании  $n$  членом  $(1-f_1)^n (1-\theta_2)^n$  в формуле (24) можно с возрастающей точностью пренебречь по сравнению с единицей уже при небольших конверсиях, а поэтому зависимость  $\bar{P}_n$  от  $q$  будет линейной, причем наклон прямых молекулярная масса — конверсия при одинаковых значениях  $c_{\text{ппр}}^0$  (т. е. скорости полимеризации) оказывается пропорциональным  $n$ . Эти теоретические выводы на рис. 2 подтверждаются экспериментальными зависимостями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Высокомолек. соед., 3, 408, 1961; Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 6, 2057, 1964; Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 7, 169, 1965.
  2. Т. А. Толпигина, В. И. Галибей, С. С. Иванчёв, Высокомолек. соед., А14, 1027, 1972.
  3. С. С. Иванчёв, Ю. Л. Жеребин, Докл. АН СССР, 208, 664, 1973.
  4. С. С. Иванчёв, Г. Д. Баллова, Е. И. Егорова, С. В. Вылегжанина, М. И. Потифорова, Пласт. массы, 1974, № 2, 13.
  5. С. С. Иванчёв, Ю. Л. Жеребин, Высокомолек. соед., А16, 829, 1974.
  6. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., А16, 1936, 1974.
  7. А. Я. Сорокин, Т. Д. Корнеева, В. А. Кузнецова, С. С. Иванчёв, Пласт. массы, 1976, № 1, 17.
  8. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 11, 936, 1968.
  9. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчёв, Н. М. Домарёва, Высокомолек. соед., А16, 893, 1974.
  10. S. S. Iwantschew, N. G. Iwanowa, J. L. Sherebin, Plaste und Kautschuk, 23, 5, 1976.
  11. С. И. Кучанов, Н. Г. Иванова, С. С. Иванчёв, Высокомолек. соед., А18, 1883, 1976.
  12. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1970.
  13. Ю. Л. Жеребин, Диссертация, 1972.
-