

УДК 541.64:542.952

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ
ОЛИГОМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Баранцевич Е.Н., Карташых В.П., Драч В.А.,
Иванчев С.С., Насонова Т.П., Ротенберг Э.Б.*

Выведены и проанализированы уравнения для расчета разветвленности олигомеров, обусловленной реакцией передачи радикалами инициатора на олигомер, при различных условиях проведения процесса. Экспериментальными данными подтверждены результаты расчетов.

Одной из важнейших характеристик полимеризационноспособных олигомеров является величина распределения по типу функциональности (РТФ), характеризующая дисперсность олигомера по функциональности. В связи с этим для процесса радикальной полимеризации, используемого для синтеза олигомеров с концевыми функциональными группами, особое значение приобретают реакции передачи цепи, поскольку они оказывают существенное влияние на этот параметр. Ранее [1, 2] было показано, что при инициировании полимеризации активными перекисными радикалами определяющую роль играет реакция передачи радикалами инициатора на олигомер. Эта реакция, нехарактерная для синтеза высокополимеров, представляет собой одну из специфических особенностей радикальной олигомеризации.

Цель настоящей работы — вывод соотношений, устанавливающих зависимость степени разветвленности олигомеров от условий их синтеза, и анализ возможных путей регулирования разветвленности олигомеров путем дозировки компонентов (инициатора или мономера) в ходе полимеризационного процесса.

В настоящее время при синтезе олигомеров по радикальному механизму кроме обычного периодического процесса с единовременным введением мономера и инициатора с целью сужения ММР олигомера применяют варианты процесса с постепенной подачей инициатора или мономера, обеспечивающие постоянство соотношения $[M]/[I]^{\frac{1}{2}}$ ($[M]$, $[I]$ — текущие концентрации мономера и инициатора соответственно [3, 4]. Если при единовременном введении компонентов мгновенная среднечисленная степень полимеризации \bar{P}_t возрастает ($d\bar{P}_t/dt > 0$), то целесообразна подача инициатора в течение процесса; при $d\bar{P}_t/dt < 0$ необходимо дозировать мономер. Используя известные выражения [4]

$$\bar{P}_t = \bar{P}_0 \exp \{-B[I]_0^{\frac{1}{2}}(1 - e^{-k_{\text{расп}} t/2}) + k_{\text{расп}} t/2\}$$

$$1 - \alpha = \exp \{-B[I]_0^{\frac{1}{2}}(1 - e^{-k_{\text{расп}} t/2})\},$$

где $B = \left(\frac{8fk_p^2}{k_0 k_{\text{расп}}}\right)^{\frac{1}{2}}$ (обозначения констант см. ниже); \bar{P}_0 — начальная степень полимеризации; $[I]_0$ — исходная концентрация инициатора в системе; α — конверсия мономера; t — время полимеризации), можно пока-

зать, что $d\bar{P}_t/dt > 0$, если $B[I]_0^{1/2} < 1 - \ln(1-\alpha)$ и $d\bar{P}_t/dt < 0$, если $B[I]_0^{1/2} > 1 - \ln(1-\alpha)$. Для сохранения постоянства знака производной $d\bar{P}_t/dt$ по ходу процесса необходимо соблюдение указанных соотношений во всем интервале изменения конверсии. Это предполагает, что

$$\begin{aligned} &\text{если } B[I]_0^{1/2} < 1, & d\bar{P}_t/dt > 0, \\ &\text{если } B[I]_0^{1/2} > 1 - \ln(1-\alpha). & d\bar{P}_t/dt < 0, \end{aligned} \quad (1)$$

Таким образом, приведенные зависимости (1) могут служить своего рода критерием, определяющим необходимость подачи инициатора или мономера в ходе олигомеризации.

Математическое описание процесса радикальной полимеризации в случае подпитки системы по ходу процесса мономером или инициатором, учитывающее побочную реакцию передачи цепи на олигомер радикалами инициатора, имеет вид

$$dI/dt = -k_{\text{расп}} I + F_I \varphi_I \quad (2a)$$

$$dR/dt = 2k_{\text{расп}} I f - \frac{1}{V} (k_n M + k_n M_p) R \quad (2b)$$

$$dR_n/dt = \frac{1}{V} k_n M R \quad (2c)$$

$$dR_n/dt = \frac{1}{V} k_n M_p R \quad (2d)$$

$$dn/dt = \frac{1}{V} (k_n M + k_n M_p) R - \frac{1}{V} k_o n^2 \quad (2e)$$

$$dM/dt = -\frac{1}{V} k_p M_n + F_M \varphi_M \quad (2f)$$

$$dP/dt = \frac{1}{2V} k_o n^2 - \frac{1}{V} k_n M_p R \quad (2g)$$

$$dM_p/dt = \frac{1}{V} k_p M_n \quad (2h)$$

$$dV/dt = F_M + F_I \quad (2i)$$

Начальные условия

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } t=0 \quad R=R_0 = \frac{2k_{\text{расп}} I_0 f}{k_n M_0} V_0 \\ n=n_0 = \left(\frac{2k_{\text{расп}} I_0 f}{k_o} V_0 \right)^{1/2} \end{array} \right\} \text{из условия стационарности}$$

$$I=I_0, R_n \approx R_0, R_p=0, M=M_0, P=0, M_p=0, V=V_0,$$

где I_0, M_0, I, M – соответственно исходные и текущие количества инициатора и мономера; R, n, P, M_p – соответственно текущие количества первичных радикалов, макрорадикалов, полимерных молекул и заполимеризовавшегося мономера; R_n, R_p – текущие количества первичных радикалов, пошедших соответственно на инициирование и передачу цепи на полимер; f – эффективность инициирования; V_0, V – соответственно исходный и текущий объемы системы; $k_{\text{расп}}, k_n, k_p, k_o$ – соответственно константы скоростей распада инициатора, инициирования и передачи цепи на полимер радикалами инициатора, роста и обрыва макрорадика-

¹ Изменением объема системы вследствие различных удельных плотностей мономера и полимера можно пренебречь [5].

лов; $F_I = F_I(t)$, $F_M = F_M(t)$ – соответственно скорости подачи в систему растворов инициатора и мономера; Φ_I , Φ_M – соответственно концентрации инициатора и мономера в подаваемых растворах.

Полагая $dR/dt \approx 0$ и $dn/dt \approx 0$ (условие стационарности), из сопоставления уравнений (2в) и (2е) получим

$$k_0 n^2 = (k_n M + k_{n,p} M_p) R \quad (3)$$

$$n = \left(\frac{2k_{\text{расп}} I f}{k_0} V \right)^{1/2} \quad (4)$$

Определим конверсию мономера в системе следующим образом:

$$\alpha = \frac{M_p}{M + M_p} \quad (5)$$

Для величины среднего числа разветвлений ρ , возникших в результате передачи на полимер радикалами инициатора, очевидно, справедливо

$$\rho = \frac{R_n}{P} = \frac{\int_0^\alpha \frac{dR_n/dt}{d\alpha/dt} d\alpha}{\int_0^\alpha \frac{dP/dt}{d\alpha/dt} d\alpha}$$

Тогда из системы уравнений (2) с учетом равенств (3)–(5) следует, что

$$\rho = 2C \frac{\int_0^\alpha \frac{\alpha}{(1-\alpha)(1-\alpha+C\alpha)} \cdot \frac{IMV^{1/2}}{MI^{1/2} - \left(\frac{k_0}{2k_p^2 k_{\text{расп}} f} \right)^{1/2} F_M \Phi_M V^{1/2} \alpha} d\alpha}{\int_0^\alpha \frac{1-\alpha-C\alpha}{(1-\alpha)(1-\alpha+C\alpha)} \cdot \frac{IMV^{1/2}}{MI^{1/2} - \left(\frac{k_0}{2k_p^2 k_{\text{расп}} f} \right)^{1/2} F_M \Phi_M V^{-1/2} \alpha} d\alpha} \quad (6)$$

где $C = k_n/k_n$ – константа передачи на олигомер радикалами инициатора.

Уравнение (6) является обобщенным выражением для расчета разветвленности полимера, обусловленной реакцией передачи цепи на полимер первичными радикалами. Оно учитывает различные варианты оформления полимеризационного процесса: как единовременное введение реагентов, так и случай подпитки системы инициатором или мономером по ходу процесса. При вычислении величины ρ , I , M , V и F_M необходимо представить в виде соответствующих функций от конверсии мономера, вид которых будет зависеть от способа проведения полимеризации.

В случае единовременного введения реагентов

$$F_M = F_I = 0, \quad V = V_0 = \text{const} \quad (7)$$

$$dI/d\alpha = \frac{dI/dt}{d\alpha/dt} = - \frac{k_{\text{расп}} IM_0 V_0}{k_p M n} = - \left(\frac{k_{\text{расп}} k_0 V_0}{2f k_p^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{I^{1/2}}{1-\alpha}$$

Интегрируя последнее выражение при начальном условии $I|_{\alpha=0} = I_0$, имеем

$$I^{1/2} = I_0^{1/2} + \left(\frac{k_{\text{расп}} k_0 V_0}{8f k_p^2} \right)^{1/2} \ln(1-\alpha)$$

Подставляя найденную зависимость в формулу (6) и принимая во внимание условия (7), получим выражение (8) для расчета ρ при единовремен-

ном введении реагентов

$$\rho = 2C \frac{\int_0^{\alpha} \frac{\alpha}{(1-\alpha)(1-\alpha+C\alpha)} \left[1 + \left(\frac{k_{\text{пак}} k_0 V_0}{8f k_p^2 I_0} \right)^{1/2} \ln(1-\alpha) \right] d\alpha}{\int_0^{\alpha} \frac{1-\alpha-C\alpha}{(1-\alpha)(1-\alpha+C\alpha)} \left[1 + \left(\frac{k_{\text{пак}} k_0 V_0}{8f k_p^2 I_0} \right)^{1/2} \ln(1-\alpha) \right] d\alpha} \quad (8)$$

Из него следует, что в процессе с единовременным введением реагентов, осуществленном до конверсии α , разветвленность полимера зависит от исходной концентрации инициатора. Поэтому образцы полимера, полученные при неодинаковой исходной концентрации инициатора (разные I_0/V_0), имеющие вследствие этого разную среднечисленную степень полимеризации \bar{P}_n , будут характеризоваться и неодинаковой разветвленностью полимерных молекул.

Для процесса с постепенной подачей инициатора по ходу полимеризации, обеспечивающей выполнение условия $[M]/[I]^{1/2} = \text{const}$, из уравнения (6) после интегрирования получим

$$\rho = -2C \frac{[1/(1-C)] \ln(1-\alpha+C\alpha) + \alpha}{[2C/(1-C)] \ln(1-\alpha+C\alpha) + (1+C)\alpha} \quad (9)^2$$

В этом случае величина ρ зависит только от константы передачи C и конверсии мономера. Поэтому при любом значении \bar{P}_n среднее число разветвлений, приходящееся на одну полимерную молекулу, для заданной величины конверсии постоянно. Таким образом, по сравнению с единовременным введением реагентов в процессе с подпиткой инициатором происходит выравнивание ρ для различных начальных условий полимеризации.

Процесс с подпиткой мономером вследствие ограниченной применимости его в практике олигомеризации³, а также отсутствия экспериментальных данных, нами не рассматривался.

Выведенные формулы для расчета разветвленности, обусловленной реакциями передачи на олигомер радикалами инициатора, позволяют рассчитать разветвленность (полифункциональность) олигомеров, полученных при различных вариантах ведения процесса олигомеризации. Различный характер выведенных выражений указывает на зависимость разветвленности олигомеров от способа проведения процесса, что открывает возможность некоторого регулирования этого важного молекулярного параметра. Следует отметить, что до сих пор способ проведения олигомеризационного процесса как фактор, влияющий на разветвленность, в литературе не рассматривался.

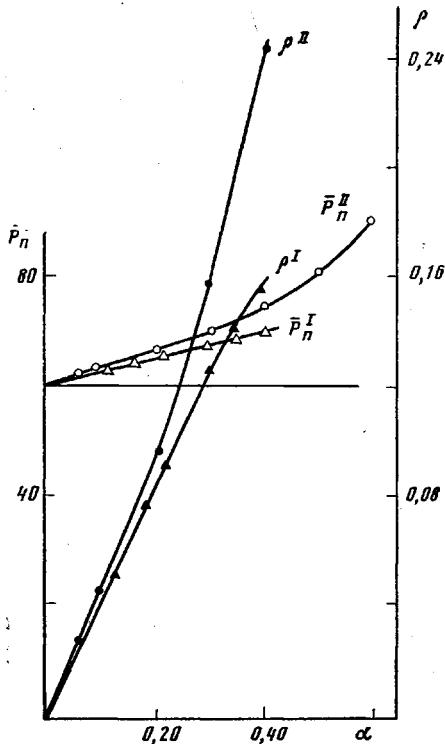
На рисунке представлены результаты расчетов ρ и среднечисленной степени полимеризации олигомеров \bar{P}_n для вариантов единовременного введения реагентов и при подаче инициатора по ходу процесса (случай $B [I]_0^{1/2} < 1$), в ходе которого поддерживается соотношение $[M]/[I]^{1/2} = \text{const}$. Для расчетов использовали кинетические параметры полимеризации бутадиена в ацетоне при 70° [6] в присутствии перекиси *n*-хлорметилбензоила [7]. Константа передачи C для этого инициатора по аналогии с пероксидянтарной кислотой [2] произвольно выбрана равной 0,4. Расчеты проводили как по полной системе дифференциальных уравнений (2), так и по формулам (8), (9). Идентичность полученных при этом резуль-

² Является уточненным выражением приведенного нами ранее уравнения [2].

³ Нам известен лишь один случай радикального синтеза олигомеров с концевыми функциональными группами, где выполняется критерий (1), требующий подпитки мономера. Это полимеризация диенов в присутствии H_2O_2 , причем в весьма ограниченных условиях.

татов указывает на применимость к уравнениям (2б) и (2в) условия стационарности ($dR/dt \approx 0$, $dn/dt \approx 0$) и справедливость выведенных нами формул (8) и (9). При расчете ρ и \bar{P}_n по варианту единовременного введения реагентов подбирали такие концентрации инициатора, которые обеспечивали бы при $C=0$ и заданной α те же значения \bar{P}_n , что и при варианте с постепенной подачей инициатора. Изменяя каждый раз концентрацию инициатора, можно было получить данные для расчета ρ и \bar{P}_n при различных значениях α , сохраняя при этом заданное значение \bar{P}_n (без учета реакции передачи). Каждая точка на прямой для единовременного вве-

Зависимость ρ и \bar{P}_n от конверсии мономера α для различных вариантов проведения радикальной олигомеризации: \bar{P}_n^I , \bar{P}_n^{II} — значения среднечисленной степени полимеризации при единовременном введении реагентов и постепенной подаче инициатора соответственно (сплошная горизонтальная линия соответствует значению \bar{P}_n при $C=0$); ρ^I , ρ^{II} — соответствующие значения плотности разветвлений



дения реагентов соответствует, таким образом, отдельному опыту, отличающемуся концентрацией инициатора.

Приведенные на рисунке данные позволяют сравнить значения ρ и реальные значения \bar{P}_n олигомеров в различных условиях ведения процесса. Результаты расчетов однозначно свидетельствуют о том, что для олигомеризационных процессов, инициируемых активными радикалами, подача инициатора по ходу процесса приводит к более высокой разветвленности олигомеров, чем при их синтезе с единовременным введением реагентов. Проведенные нами расчеты для обоих вариантов ведения процесса по формулам (8) и (9) показали, что разветвленность (полифункциональность) олигомеров, полученных при подаче инициатора по ходу процесса, выше, чем при синтезе с единовременным введением инициатора и мономера в начале процесса во всем интервале изменения $B[I]_0^{1/2} < 1,0$ и $0 < C \leq 0,8$. При этом чем больше величина C , тем больше различие ρ для обоих вариантов процесса.

Эти результаты, по-видимому, могут быть объяснены тем, что при подаче инициатора в течение всего процесса при достижении достаточной глубины конверсии мономера создаются благоприятные условия для реакции передачи цепи на олигомер. При единовременном же введении инициатора наибольшая стационарная концентрация радикалов инициатора создается в начале процесса, когда олигомер практически отсутствует.

При достижении достаточной глубины конверсии в системе остается незначительное количество нераспавшегося инициатора, и реакция передачи радикалами инициатора идет в меньшей степени.

С изложенных выше позиций интересно рассмотреть влияние способа проведения процесса на ММР олигомеров. Непрерывная подача инициатора, поддерживающая постоянным соотношение $[M]/[I]^{1/2}$ и, следовательно, величину \bar{P}_n в ходе всего процесса, должна приводить к сужению ММР. В случае олигодиенов величина коэффициента полидисперсности M_w/M_n должна приближаться к 1,5. Однако при таком варианте оформления

РТФ и ММР олигобутадиенов с концевыми *n*-хлорметилбензоатными группами, полученных радикальной олигомеризацией в присутствии перекиси *n*-хлорметилбензоила

Способ подачи инициатора	Раство-ритель	M	Конверсия, вес. %	РТФ, мол. %					$\frac{M_w}{M_n}$
				0	1	2	3	4	
Единовременная подача в начале процесса	Ацетон	3440	36,3	2	13	58	27	—	1,94
То же	»	2400	31,0	4	17	56	23	—	1,89
»	Толуол	4450	35,0	—	17	63	20	—	2,15
Подача в течение процесса	»	4670	47,0	—	5	70	25	—	2,16
То же	Ацетон	3800	41,0	—	12	66	19	3	2,18

ния процесса, как показано выше, должна сильно возрастать роль реакций передачи на олигомер радикалами инициатора. Можно предположить, что при большой активности радикалов можно достигнуть обратного эффекта: получения олигомеров с такой же полидисперсностью или даже большей, чем в случае единовременного введения реагентов в начале процесса. Это подтверждается нашими опытами по олигомеризации бутадиена в присутствии перекиси *n*-хлорметилбензоила. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Экспериментальные результаты, приведенные в таблице, согласуются с выводами, полученными на основе расчетов. Меньшее количество нефункциональных и монофункциональных макромолекул, а также широкое ММР олигомеров, полученных при непрерывной подаче инициатора, свидетельствуют о большей интенсивности побочных процессов передачи радикалами инициатора на олигомер. Это находит отражение также в физико-механических показателях эластомеров на основе указанных олигомеров. Эластомеры на основе олигомеров, полученных с использованием подачи инициатора в ходе процесса, имеют существенно более низкое относительное удлинение, чем эластомеры олигомеров такой же молекулярной массы, полученных способом единовременного введения реагентов.

Таким образом, наши расчетные и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при синтезе олигомеров с концевыми функциональными группами методом радикальной полимеризации в присутствии активных радикалов дозирование инициатора в ходе процесса нецелесообразно. Этот вывод не дискредитирует идею подачи инициатора в ходе процесса олигомеризации с целью сужения ММР, но ограничивает применение этого способа лишь случаям инициирования малоактивными радикалами, например, цианпропильными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С., Юрженко А. И. Передача цепи на полимер в зависимости от природы перекисных инициаторов при полимеризации стирола. — Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 692.

2. Баранцевич Е. Н., Карташов В. П., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Передача цепи на полимер радикалами инициатора при олигомеризации бутадиена-1,3 под влиянием пероксидиантарной кислоты.—Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 1, с. 101.
3. French D. M. Functionally Terminated butadiene Polymers.—Rubb. Chem. Technol., 1969, v. 42, № 1, p. 71.
4. Спирин Ю. Л., Кочетов Д. П. Влияние условий синтеза на свойства реакционноспособных олигодиенов.—В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 97.
5. Карташов В. П., Баранцевич Е. Н., Лавров В. А., Иванчев С. С. К вопросу о влиянии изменения объема реакционной системы на кинетику радикальной полимеризации.—Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1203.
6. Карташов В. П., Драч В. А., Баранцевич Е. Н., Абраменко Е. Л. Полимеризация диеновых углеводородов в присутствии азонитрильных инициаторов, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы.—Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1226.
7. Пронин Б. Н., Баранцевич Е. Н., Шумный Л. В., Иванчев С. С. Некоторые кинетические особенности радикальной полимеризации бутадиена-1,3 в растворе, инициированной азодинитрильным и перекисным инициаторами, содержащими атомы галогенов.—Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1615.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
30.VI.1980

INFLUENCE OF CONDITIONS OF THE SYNTHESIS
ON BRANCHING OF OLIGOMERS SYNTHESIZED
BY RADICAL POLYMERIZATION METHOD

*Barantsevich Ye. N., Kartavykh V. P., Dratch V. A.,
Ivantchev S. S., Nasonova T. P., Rotenberg E. B.*

Summary

The equations for the calculation of branching of oligomers due to the chain transfer by initiator radicals to oligomer have been derived and analysed for various conditions of the process. The results of the calculation are confirmed by experimental data.