

УДК 541(515+64):542.952

## АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОДИЕНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Картавых В. П., Лавров В. А., Баранцевич Е. Н.,  
Шпаков П. П., Иванчев С. С.*

С использованием математической модели процесса радикальной полимеризации определены характер и степень влияния на распределение по типу функциональности и ММР олигомеров побочных процессов передачи цепи на полимер и растворитель макрорадикалами и радикалами инициатора. Подтверждено, что при инициировании полимеризации диенов диацильными перекисями основной вклад в изменение молекулярных параметров олигомеров оказывают реакции передачи радикалами инициатора.

Низкомолекулярные полимеры с концевыми функциональными группами или, как их называют, реакционноспособные олигомеры характеризуются двумя основными молекулярными параметрами: распределением по типу функциональности (РТФ) и ММР. Эти параметры обусловливают степень упорядоченности вулканизационной сетки, поскольку превращение реакционноспособных олигомеров в вулканизат происходит по концевым функциональным группам и в значительной мере определяет уровень физико-механических свойств получаемых на их основе эластомеров. Проведенные ранее исследования [1–3] показали, что в условиях синтеза олигомеров протекают реакции передачи цепи, влияющие на функциональность получаемых олигомеров. Были определены константы передачи полимерными радикалами и радикалами азодинитрильных и перекисных радикалов на полибутадиен и растворители [4–6], а также константы элементарных реакций для различных инициирующих систем [7, 8].

В настоящей работе предпринята попытка проанализировать характер зависимости РТФ и ММР олигодиенов от степени протекания реакций передачи цепи макрорадикалами и радикалами инициатора на полимер и растворитель; реакцию передачи на мономер не принимали во внимание, поскольку для диеновых мономеров данная реакция маловероятна [9]. С этой целью была составлена математическая модель процесса свободнорадикальной полимеризации, инициируемой за счет распада бифункционального инициатора, учитывающая указанные реакции передачи цепи на полимер и растворитель. Предполагали, что каждый радикал, образовавшийся при распаде молекулы инициатора, содержит функциональную группу и помимо инициирования может участвовать в отрыве атомов водорода от молекул полимера, растущих цепей или растворителя (передача радикалами инициатора).

В аналогичных реакциях передачи участвуют и растущие цепи (макрорадикалы). Молекула полимера, от которой произошел отрыв Н-атома, становится активной и в дальнейшем может участвовать как в реакциях роста или обрыва цепи, так и в реакциях передачи цепи. В результате акта передачи на активную или неактивную полимерную цепь и последующего присоединения к ней мономера по месту отрыва Н-атома в цепи образуется разветвление. Радикалы растворителя, образовавшиеся при отрыве Н-атомов от молекул растворителя, не содержат функциональных групп

и участвуют в тех же реакциях, что и радикалы инициатора, за исключением передачи на растворитель. Обрыв растущих цепей происходит в результате их рекомбинации, что характерно для полимеризации диеновых мономеров; реакции обрыва макрорадикалов радикалами инициатора или растворителя не учитывали. Количество функциональных групп в полимерной цепи принимали равным числу вошедших в нее радикалов инициатора. Значения констант элементарных реакций приняты для процесса радикальной полимеризации диеновых мономеров при 70° в ацетоне и толуоле в присутствии инициаторов, содержащих функциональные группы и имеющих структуру диацильных перекисей или азодинитрильных соединений.

Использовали известные значения константы скорости распада инициатора  $k_{\text{расп}}$  и эффективности инициирования  $f$  [8], константы скорости роста  $k_p$  макрорадикалов бутадиена [10] и соотношение констант скоростей роста и обрыва цепи  $k_p/k_o^{1/2}$  [7]. Из последней величины рассчитывали значение  $k_o$ . По аналогии с данными Прайера [11] по полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила величина константы скорости инициирования радикалами инициатора  $k_a$  была выбрана нами на два порядка больше значения  $k_p$ . О выборе констант скоростей передачи цепи макрорадикалами на полимерные цепи  $k_n$  и растворитель  $k_s$  и радикалами инициатора на полимерные цепи  $k_n^R$  и растворитель  $k_s^R$ , а также констант скоростей инициирования радикалами растворителя  $k_a^S$  и передачи ими на полимерные цепи  $k_n^S$  будет сказано особо. Исходные концентрации мономера, растворителя и инициатора принимали равными 6,0, 4,9 и 0,1 моль/л (что характерно для синтеза олигобутадиенов в растворе).

**Составление математического описания.** Поскольку в результате передачи цепи каким-либо радикалом на растущую цепь возникают полимерные цепи, имеющие более одного активного центра, то при составлении математического описания процесса радикальной полимеризации помимо распределения полимерных цепей по их длине  $l$  и содержанию функциональных групп  $q$  ( $q=0, 1, 2 \dots$ ) рассматривали также и распределение полимерных цепей по количеству активных центров  $n$ , где  $n=0, 1, 2 \dots$

Для расчета концентраций полимерных цепей  $P(q, n, l)$ , характеризуемых тремя указанными параметрами, необходимо решить бесконечную систему уравнений<sup>1</sup>

$$\frac{dI}{dt} = -k_{\text{расп}} I \quad (1)$$

$$\frac{dR}{dt} = 2k_{\text{расп}} If - k_a RM - k_s^R RS - k_n^R R\mu(1l) \quad (2)$$

$$\frac{dS^*}{dt} = k_s^R RS + k_s S\mu(1n) - k_a^S S^* M - k_n^S S^* \mu(1l) \quad (3)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M\mu(1n) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP(q, n, l)}{dt} = & \delta_1 \delta_2 M (\delta_3 k_a^S S^* + \delta_4 k_n^R R) + k_p n M [P(q, n, l-1) - P(q, n, l)] + \\ & + [k_n^R R + k_n^S S^* + k_n \mu(1n)] l [P(q, n-1, l) - P(q, n, l)] + \\ & + [k_s S + k_n \mu(1l)] [P(q, n+1, l) (n+1) - n P(q, n, l)] - k_o n P(q, n, l) \mu(1n) + \\ & + \frac{k_o}{2} \sum_{q_i=0}^q \sum_{n_i=0}^{n+i} \sum_{l_i=0}^l n_i P(q_i, n_i, l_i) (n-n_i+2) P(q-q_i, n-n_i+2, l-l_i), \end{aligned} \quad (5)$$

<sup>1</sup> Изменением объема системы вследствие контракции здесь пренебрегали, поскольку на кинетике процесса это практически не сказывается [12].

где

$$\delta_1 = \begin{cases} 1 & \text{при } n=1 \\ 0 & \text{при } n \neq 1 \end{cases} \quad \delta_2 = \begin{cases} 1 & \text{при } l=1 \\ 0 & \text{при } l \neq 1 \end{cases}$$

$$\delta_3 = \begin{cases} 1 & \text{при } q=0 \\ 0 & \text{при } q \neq 0 \end{cases} \quad \delta_4 = \begin{cases} 1 & \text{при } q=1 \\ 0 & \text{при } q \neq 1, \end{cases}$$

$\mu(0)$ ,  $\mu(1q)$ ,  $\mu(1n)$  и  $\mu(1l)$  — моменты функции распределения полимера по соответствующим параметрам  $q$ ,  $n$ , и  $l$ ; I, M, S, R и S' — величины концентраций инициатора, мономера, растворителя, радикалов инициатора и радикалов растворителя соответственно. Решение полученной бесконечной системы уравнений практически невозможно, поэтому задачу обычно сводят к системе уравнений относительно моментов функции распределения полимерных цепей по указанным выше признакам [13] (как правило, для описания молекулярных характеристик достаточно моментов нулевого, первого и второго порядка). Такой подход не требует упрощающих допущений о квазистационарности процесса для вывода уравнений, и полученное описание можно использовать для математического моделирования как периодических, так и непрерывных полимеризационных процессов.

Однако при использовании метода моментов могут получаться как конечные системы дифференциальных уравнений, так и в ряде случаев бесконечные. Если мы воспользуемся методом моментов [13] и, основываясь на уравнениях (1)–(5), опишем процесс с помощью единой системы для полимерных молекул, характеризуемых всеми тремя признаками, то, приняв

$$A = k_n^R R + k_n^S S' + k_n \mu(1n), \quad D = k_n R M,$$

$$B = k_S S + k_n \mu(1l), \quad E = (k_n^S S' + k_n R) M,$$

получим конечную систему следующего вида

$$\frac{d\mu(0)}{dt} = E - \frac{1}{2} k_0 \mu^2(1n) \quad (6)$$

$$\frac{d\mu(1n)}{dt} = E + A \mu(1l) - B \mu(1n) - k_0 \mu^2(1n) \quad (7)$$

$$\frac{d\mu(1l)}{dt} = E + k_p M \mu(1n) \quad (8)$$

$$\frac{d\mu(1q)}{dt} = D \quad (9)$$

$$\frac{d\mu(2n)}{dt} = E + A [\mu(1l) + 2\mu(1n, 1l)] + B [\mu(1n) - 2\mu(2n)] + k_0 [2\mu^2(1n) - 4\mu(2n)\mu(1n) + \mu^2(2n)] \quad (10)$$

$$\frac{d\mu(2l)}{dt} = E + k_p M [\mu(1n) + 2\mu(1n, 1l)] + k_0 \mu^2(1n, 1l) \quad (11)$$

$$\frac{d\mu(2q)}{dt} = D + k_0 \mu^2(1q, 1n) \quad (12)$$

$$\frac{d\mu(1n, 1l)}{dt} = E + k_p M \mu(2n) + A \mu(2l) - B \mu(1n, 1l) + k_0 \mu(1n, 1l) [\mu(2n) - 2\mu(1n)] \quad (13)$$

(14)

$$\frac{d\mu(1q, 1n)}{dt} = D + A \mu(1q, 1l) - B \mu(1q, 1n) + k_0 \mu(1q, 1n) [\mu(2n) - 2\mu(1n)] \quad (14)$$

$$\frac{d\mu(1q, 1l)}{dt} = D + k_p M \mu(1q, 1n) + k_0 \mu(1q, 1n) \mu(1n, 1l) \quad (15)$$

С ее помощью проводили расчет изменения во времени величин концентрации мономера, среднечисленной  $\bar{P}_n$  и средневесовой  $\bar{P}_w$  степени полимеризации и индекса полидисперсности  $\gamma$  полимера ( $\gamma = \bar{P}_w/\bar{P}_n$ ), а также среднечисленной  $\bar{f}_n$  и средневесовой  $\bar{f}_w$  функциональности полимера. Все они определялись через отношение соответствующих моментов, например

$$\bar{f}_n = \frac{\mu(1q)}{\mu(0)}, \quad \bar{f}_w = \frac{\mu(2q)}{\mu(1q)}$$

Рассчитывали также среднее число разветвлений в полимерных цепях  $\rho_m$ , приходящееся на одну заполимеризованную молекулу мономера, по формуле

$$\rho_m = \frac{\rho}{\mu(1l)},$$

где  $\frac{d\rho}{dt} = A\mu(1l)$ .

Учитывая, что в олигомере при анализе РТФ, как правило, определяется содержание макромолекул с функциональностью 0, 1, 2 и максимум 3, нами была составлена раздельная система, содержащая уравнения для цепей каждой из указанных четырех функциональностей. Для краткости приведем только систему уравнений для бифункциональных полимерных цепей

$$\frac{d\mu(0)_2}{dt} = -k_0\mu(1n)_2\mu(1n) + k_0\mu(1n)_2\mu(1n)_0 + \frac{k_0}{2}\mu^2(1n)_1 \quad (16)$$

$$\frac{d\mu(1n)_2}{dt} = A\mu(1l)_2 - B\mu(1n)_2 - k_0\mu(2n)_2\mu(1n) \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu(1l)_2}{dt} = & k_p M \mu(1n)_2 - k_0 \mu(1n, 1l)_2 [\mu(1n) - \mu(1n)_0] + \\ & + k_0 \mu(1n, 1l)_0 \mu(1n)_2 + k_0 \mu(1n, 1l)_1 \mu(1n)_1 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu(1n, 1l)_2}{dt} = & k_p M \mu(2n)_2 + A\mu(2l)_2 - B\mu(1n, 1l)_2 - \\ & - k_0 \mu(2n, 1l)_2 \mu(1n) + k_0 \mu(2n, 1l)_0 \mu(1n)_2 + k_0 \mu(1n)_0 \mu(2n, 1l)_2 + \\ & + k_0 \mu(2n)_0 \mu(1n, 1l)_2 + k_0 \mu(1n, 1l)_0 \mu(2n) - 2k_0 \mu(1n, 1l)_0 \mu(1n)_2 - \\ & - 2k_0 \mu(1n)_0 \mu(1n, 1l)_2 + k_0 \mu(2n, 1l)_1 \mu(1n)_1 + k_0 \mu(1n, 1l)_1 \mu(2n)_1 - \\ & - 2k_0 \mu(1n, 1l)_1 \mu(1n)_1, \end{aligned} \quad (19)$$

где моменты для цепей определенной функциональности имеют соответствующие индексы 0, 1, 2, 3. Уравнения для остальных типов функциональности выглядят аналогично. Как и следовало ожидать, система уравнений для отдельных типов цепей получается бесконечной, т. е. в уравнении для  $i$ -го момента распределения входят моменты высшего  $i+1$  порядка.

Анализ расчетных данных показал, что  $\mu(2n)_i$  и  $\mu(2n, 1l)_i$  с точностью до четвертого-пятого знака равны  $\mu(1n)_i$  и  $\mu(1n, 1l)_i$ , соответственно. Для расчета моментов  $\mu(2l)_i$  по известному моменту  $\mu(2l)$  было принято допущение, заключающееся в том, что индекс полидисперсности  $\gamma_i$  полимерных цепей  $i$ -й функциональности связан с  $\gamma$  следующим образом:

$$\frac{\gamma_i}{\gamma} = \left( \frac{\bar{P}_{n_i}}{\bar{P}_n} \right)^z,$$

где  $\bar{P}_{n_i}$  — среднечисленная степень полимеризации полимерных цепей  $i$ -й функциональности, а  $z$  — эмпирический коэффициент, величину которого при расчетах варьировали. Определение индекса полидисперсности фракций различных функциональностей для ряда образцов олигомеров пока-

Таблица 1

**Расчетные значения некоторых характеристик олигомера в зависимости от глубины конверсии мономера при протекании в системе реакций передачи цепи макрорадикалами на полимер \* или растворитель \*\* ( $z=1,0$  \*\*\*)**

Расчет, №	Конверсия, %	$\bar{P}_n$	$\rho_M \cdot 10^3$	$\bar{I}_n$	$\bar{I}_w$	РТФ олигомеров, мол. %				
						$q_0$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$
1	11,2	36,3	0,050	2,000	2,002	—	0,18	99,64	0,18	<0,01
2	20,1	36,4	0,096	2,000	2,003	—	0,35	99,31	0,34	<0,01
3	49,3	38,3	0,312	2,000	2,012	—	1,18	97,67	1,45	<0,01
4	11,2	36,3	0,50	2,000	2,018	—	1,77	96,51	1,66	0,06
5	20,1	36,4	0,96	2,000	2,036	—	3,36	93,49	2,96	0,19
6	49,3	38,3	3,12	2,000	2,132	—	10,53	80,93	7,04	1,50
						(10,54;	(80,97;	(6,91;	(1,58;	
						10,53)	80,89)	7,17)	1,41)	
7	49,9	38,4	—	1,999	2,000	<0,01	0,07	99,93	—	—
8	19,1	36,2	—	1,995	1,997	<0,01	0,54	99,46	—	—
9	49,9	38,2	—	1,993	1,996	<0,01	0,71	99,29	—	—
10	7,3	35,3	—	1,943	1,972	0,06	5,54	94,40	—	—
11	19,1	35,3	—	1,940	1,970	0,07	5,90	94,03	—	—
12	49,9	36,9	—	1,921	1,960	0,13	7,65	92,22	—	—
						(0,13;	(7,65;	(92,22;	(0,13)	
						7,65)	92,22)			

\*  $C_{II} = 0,868 \cdot 10^{-3}$  (для расчетов 1–3),  $0,868 \cdot 10^{-2}$  (для расчетов 4–6).

\*\*  $C_S = 0,868 \cdot 10^{-5}$  (для расчета 7),  $0,868 \cdot 10^{-4}$  (для расчетов 8, 9),  $1,0 \cdot 10^{-3}$  (для расчетов 10–12).

\*\*\* В скобках в табл. 1 и 2 указаны расчетные значения  $q_i$  при  $z=1/2$  и  $z=-1/2$  соответственно.

Таблица 2

**Расчетные значения некоторых характеристик олигомера в зависимости от глубины конверсии мономера при протекании в системе реакций передачи радикалами инициатора на полимер \* или растворитель \*\* ( $z=1,0$ )**

Расчет, №	Конверсия, %	$\bar{P}_n$	$\rho_M \cdot 10^3$	$\bar{I}_n$	$\bar{I}_w$	РТФ олигомеров, мол. %				
						$q_0$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$
1	7,3	37,7	1,04	2,039	2,061	—	—	96,60	3,28	0,12
2	19,1	40,4	2,82	2,114	2,188	—	—	91,17	7,54	1,29
3	49,6	53,5	7,51	2,402	2,883	—	—	79,60	13,23	7,17
						(80,05;	(11,63;	(8,32;	(7,77)	(4,47)
						14,47)	6,06)			
4	49,4	72,7	12,55	2,912	7,040	—	—	76,82	14,73	8,45
5	19,1	36,7	0,30	2,011	2,017	—	—	98,93	1,06	0,01
6	49,9	39,8	0,93	2,037	2,057	—	—	96,57	3,21	0,22
7	7,3	36,3	—	1,983	1,992	0,01	1,67	98,32	—	—
8	49,9	38,4	—	1,978	1,989	0,01	2,18	97,81	—	—
9	49,9	38,4	—	1,895	1,947	0,29	9,97	89,74	—	—
10	7,3	36,3	—	1,844	1,922	0,61	14,42	84,97	—	—
11	19,1	36,3	—	1,834	1,917	0,69	15,24	84,07	—	—
12	49,9	38,4	—	1,800	1,900	1,03	17,94	81,02	—	—
						(1,03;	(17,94;	(81,02;	(1,03)	
						17,94)	81,02)			

\*  $C_{II}^R = 0,5$  (для расчетов 1–3), 1,0 (для расчета 4), 0,05 (для расчетов 5, 6).

\*\*  $C_S^R = 0,01$  (для расчетов 7, 8), 0,05 (для расчета 9), 0,10 (для расчетов 10–12).

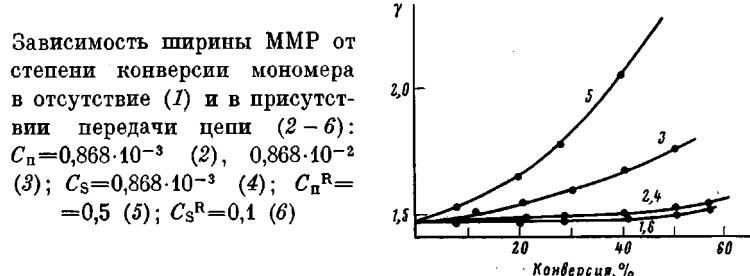
зало, что величина коэффициента  $z$  близка к 0, а из проведенных расчетов следует, что в рабочем диапазоне варьирования констант передачи изменение  $z$  не приводит к существенным переменам РТФ макромолекул. Для иллюстрации в табл. 1 и 2 приведены РТФ при изменении  $z$  в пределах  $-0,5$  –  $+0,5$  для наиболее чувствительных к изменению  $z$  величин констант передачи и конверсий мономера.

Таким образом, расчет и анализ среднечисленных и средневесовых величин степени полимеризации и функциональности проводили по уравнениям (1)–(15), а расчет содержания в полимере (в мольных долях)

макромолекул с функциональностью 0, 1, 2 и 3 (соответственно  $q_0$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  и  $q_3$ ) проводили по формуле  $q_i = \mu(0)_i / \mu(0)$  после решения уравнений (16)–(19). Содержание фракции полимера с функциональностью больше

трех ( $q_4$ ) находили по разности  $q_4 = 1 - \sum_0^3 q_i$ .

В целях более ясного понимания влияния каждого из перечисленных выше процессов передачи цепи на характер РТФ и ММР олигомеров расчеты проводили в следующей последовательности. Из четырех констант скоростей передачи  $k_n$ ,  $k_s$ ,  $k_n^R$  и  $k_s^R$  три приравнивали нулю, а значения



оставшейся константы варьировали с учетом имеющихся в литературе значений констант передачи, которыми принято называть следующие отношения:

$$C_n = \frac{k_n}{k_p}, \quad C_s = \frac{k_s}{k_p}, \quad C_n^R = \frac{k_n^R}{k_n}, \quad C_s^R = \frac{k_s^R}{k_n},$$

где константы передачи обозначены буквой  $C$ , рядом с которой указываются индексы соответствующей константы скорости передачи. Полученные при этом расчетные данные представлены в табл. 1, 2 и на рисунке. В заключение задавали набор констант передачи и других кинетических параметров, отвечающий реальному процессу синтеза олигодиена, и полученные расчетные значения характеристик олигомера сравнивали с экспериментальными. Дополнительными расчетами, результаты которых для краткости не приводятся, подтверждено, что изучаемые характеристики олигомеров практически не зависят от выбора абсолютных значений  $k_n$ ,  $k_p$ ,  $k_o$ ,  $k_n$ ,  $k_s$ ,  $k_n^R$  и  $k_s^R$ , а определяются их отношением в виде  $k_p/k_o^{1/2}$  и указанными выше константами передачи  $C$ . При этом значение  $k_p$  варьировали в пределах  $(10^5–10^7)$  л/моль·ч,  $k_n$  – в интервале  $(10–10^4) \cdot k_p$ , а величину  $k_o$  выбирали из известного отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  [7].

Передача цепи макрорадикалами на полимер. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, при  $C_n = 0,868 \cdot 10^{-3}$  [4] образование в системе макромолекул с функциональностью, большей трех, практически не наблюдается. Поэтому мольная доля трифункциональных макромолекул близка к мольной доле монофункциональных. К величине  $q_4$  близка и величина среднего количества разветвлений, приходящихся на одну макромолекулу  $\rho_n$ , которая определяется по формуле  $\rho_n = \rho_m \bar{P}_n$ . Это указывает на отсутствие таких процессов, как передача возникшего в результате инициирования активного центра более одного раза и передача цепи на монофункциональные молекулы, так как при этом число образовавшихся в системе монофункциональных молекул, равное  $q_4(M_0 - M)/\bar{P}_n$  ( $M_0$  – исходная концентрация мономера), было бы меньше числа актов передачи  $\rho_m(M_0 - M)$  и, следовательно,  $\rho_m \bar{P}_n > q_4$ . Вследствие малого количества макромолекул с функциональностью, отличной от 2,0, величина  $\bar{f}_n$  практически равна  $\bar{f}_n$ .

При увеличении  $C_n$  на порядок общее количество актов передачи цепи в системе, пропорциональное  $\rho_m$  и  $\rho_n$ , возрастает строго на порядок. Вели-

чина же  $q_1$  изменяется несколько меньше, что можно объяснить заметным уже вкладом в РТФ передачи цепи на монофункциональные макромолекулы или неоднократной передачей одних и тех же активных центров от одной цепи к другой. С ростом конверсии, очевидно, следует ожидать и большей активности этих процессов. На это указывают и расчетные данные, согласно которым величина  $(\rho_n - q_1)/\rho_n$  по мере возрастания конверсии увеличивается. Мольная доля монофункциональных макромолекул близка к мольной доле трифункциональных лишь при малых конверсиях, в противном случае несколько ее превышает, что связано с появлением заметного количества макромолекул с функциональностью, большей трех. Отметим, что мольная доля монофункциональных цепей всегда больше суммарной доли цепей с функциональностью, большей двух, поскольку образованию каждой  $(2+m)$ -функциональной макромолекулы ( $m \geq 1$ ), которое может быть только результатом передачи цепи на макромолекулу с функциональностью, большей 1, соответствует появление  $m$  монофункциональных, а передача цепи на монофункциональные макромолекулы их количества в системе не изменяет. Величина  $\bar{f}_w$  и при  $C_n = 0,868 \cdot 10^{-2}$  превышает  $\bar{f}_n$  незначительно.

**Передача цепи макрорадикалами на растворитель.** При изучении влияния этого процесса на характеристики олигомера (табл. 1) величину  $k_s$  варьировали в области значений, отвечающих изменению  $C_s$  от  $10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$ . Указанные пределы охватывают набор констант передачи аллильными и бензильными радикалами в ароматических растворителях, ацетоне и спиртах в широком интервале температур [14]. Константу инициирования радикалами растворителя произвольно выбирали равной  $0,2 k_i$ . Как показали дополнительные расчеты, варьирование ее в пределах  $(10^{-2} - 10^{+5}) \cdot k_i$  на результатах практически не сказывается. Для упрощения расчетов, а также ввиду отсутствия в литературе данных относительно активности радикалов растворителя в реакциях передачи на полимер принимали, что эти радикалы участвуют только в актах инициирования, т. е.  $k_{nS}^S = 0$ . Кроме того, если часть радикалов растворителя и участвует в реакции передачи на полимер, то с точки зрения влияния на молекулярные параметры полимеров передача растущего радикала на растворитель с последующей передачей образовавшимся радикалом растворителя на полимер эквивалентна непосредственной передаче цепи растущим радикалам на полимер — случаю, рассмотренному нами выше. Действительно, в обоих случаях вместо одного активного центра образуется неактивный конец, не имеющий функциональной группы, и происходит образование на полимерной цепи нового растущего центра.

Как следует из данных табл. 1, при константах передачи макрорадикалами на растворитель, лежащих в пределах  $10^{-5} - 10^{-4}$ , полимер получается практически бифункциональным. При  $C_s = 1,0 \cdot 10^{-3}$  характер РТФ в основном определяется соотношением между  $q_1$  и  $q_2$ . Доля монофункциональных молекул в исследованной области изменения константы передачи практически пропорциональна величине  $C_s$ . Разница между  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  становится заметной лишь при  $C_s = 1,0 \cdot 10^{-3}$ .

**Передача радикалами инициатора на полимер.** В отличие от передачи макрорадикалами при протекании в системе этой реакции на уровне реальных значений констант передачи, найденных для диацильных перекисей ( $C_n^R = 0,5$  [5]), образуется заметное количество как трифункциональных, так и макромолекул с функциональностью, большей трех ( $q_4$ ), что приводит к сильному возрастанию  $\bar{P}_n$  (табл. 2). Причем  $q_4$  по мере роста конверсии растет особенно заметно. В связи с этим значения  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  существенно больше 2,0. Увеличение  $C_n^R$  всего лишь в 2 раза приводит к столь сильным изменениям  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$ , что исключает возможность применения таких инициирующих систем для синтеза реакционноспособных олигомеров, поскольку к последним применяют требования узкого РТФ.

В табл. 2 приведены также данные по расчету характеристик олигомера при  $C_n^R = 0,05$ . Близкими или еще меньшими константами передачи будут характеризоваться, по некоторым данным [15], азоинициаторы. В этом случае характеристики олигомера близки к характеристикам

«идеального» случая, когда процессы передачи в системе не протекают.

Если сравнивать между собой результаты расчетов при разных значениях  $C_n^R$ , то обращает на себя внимание следующее: при увеличении  $C_n^R$  на порядок величина  $r_m$ , пропорциональная общему числу разветвлений в системе, изменяется не в 10 раз, как это было в случае передачи на полимер макрорадикалами, а меньше. Очевидно, это объясняется тем, что пропорциональному увеличению скорости передачи, а следовательно, и  $r_m$ , препятствует падение стационарной концентрации первичных радикалов в результате актов передачи. При передаче же на полимер макрорадикалами концентрация последних не изменяется. Следует отметить, что при десятикратном увеличении  $C_n^R$  заметно возрастает и  $\bar{P}_n$ , в результате чего абсолютное значение величины  $r_n$  увеличивается даже несколько больше, чем на порядок.

**Передача радикалами инициатора на растворитель.** Эти процессы до сих пор практически никем не изучались. В исследовании, недавно выполненных нами [6], установлено, что при инициировании радикальной полимеризации диенов диацильными перекисями типа перекиси бензоила константы передачи радикалами инициатора на толуол и ацетон лежат в пределах 0,01–0,03, а при применении азодинитрильных соединений они в несколько раз меньше. Другими словами, в указанных случаях полимеризации константы передачи на растворитель радикалами инициатора более чем на порядок ниже констант передачи на полимер. Отметим, что, согласно литературным и нашим данным, примерно таким же соотношением констант передачи на полимер и растворитель характеризуются и процессы передачи макрорадикалами. Исходя из изложенного, характеристики олигомеров рассчитаны нами при изменении значений  $C_s^R$  в пределах 0,01–0,10. При этом, как и в случае передачи на растворитель макрорадикалами, принимали, что радикалы растворителя участвуют только в инициировании, причем  $k_{in}^S=0,2k_i$ .

Из полученных данных (табл. 2) следует, что в заданной области изменения  $C_s^R$  характер РТФ определяется в основном изменением  $q_1$  и  $q_2$ , поскольку даже при  $C_s^R=0,1$  содержание нефункциональных макромолекул незначительно, а каждое увеличение константы  $C_s^R$  на 0,01 вызывает рост доли монофункциональных макромолекул приблизительно на 2%.

Отметим, что по мере роста  $C_s^R$ , величина  $q_0$  будет непрерывно расти, стремясь к 1,0, а  $q_1$  вначале растет, но при достижении величины 0,5 начнет уменьшаться. Подобная зависимость РТФ от величины  $C_s^R$  связана с вероятностным характером распределения фрагментов инициатора по концам макромолекул, из которого следует, что при наличии в системе только неразветвленных макромолекул

$$q_0 = (1-\theta)^2, \quad q_1 = 2(1-\theta)\theta \quad \text{и} \quad q_2 = \theta^2, \quad (20)$$

где  $\theta$  и  $(1-\theta)$  обозначены доли полимерных концов, содержащих фрагмент инициатора и растворителя соответственно. Из приведенных формул видно, что потеря 1% функциональных групп в инициаторе, что эквивалентно  $(1-\theta)=0,01$ , приводит к появлению ~2% монофункциональных макромолекул. Этот факт обуславливает высокие требования к чистоте используемого инициатора и требует критического подхода при обсуждении РТФ, особенно содержания монофункциональных макромолекул. Поскольку, как правило,  $q_1 \ll q_2$ , ошибка, обусловленная потерей функциональных групп в инициаторе или его фрагменте в полимере за счет химических реакций, особенно заметна на содержании монофункциональных макромолекул, именно за счет их небольшого абсолютного количества.

Из сопоставления скоростей инициирования и передачи следует, что в любой момент времени соотношение количества первичных радикалов, пошедших на передачу и инициирование, равно  $C_s^R \frac{S}{M}$ . Учитывая, что

по ходу процесса  $S$  практически не меняется, а  $M$  меняется от  $M_0$  до  $M_0(1-\alpha)$ , можно утверждать, что величина  $(1-\theta)/\theta$ , соответствующая

конверсии  $\alpha$ , лежит в пределах от  $C_s^R \frac{S_0}{M_0}$  до  $C_s^R \frac{S_0}{M_0(1-\alpha)}$  ( $S_0$  – исходная

концентрация растворителя). Последнее обстоятельство позволяет легко оценить по формулам (20) РТФ, а также  $f_n$  и  $f_w$ , не прибегая к машинной технике, причем при небольших конверсиях это выполняется с достаточной степенью точности.

**Влияние процессов передачи цепи на ММР олигомеров.** На рисунке представлен характер зависимости ширины ММР от конверсии мономера и интенсивности процессов передачи. Принято считать, что минимальное значение  $\gamma$  для свободнорадикальной полимеризации и при обрыве растущих цепей рекомбинацией равно 1,5. Однако в случае получения низкомолекулярных олигомеров вероятность того, что растущий радикал продолжает расти, а не обрывается, меньше, чем при синтезе высокомолекулярных соединений, и заметно отличается от 1,0. В связи с этим для  $\gamma$  можно ожидать значений, меньших 1,5, что следует из соответствующих формул для определения  $\gamma$  [9, с. 241] и подтверждается нашими расчетами. Как следует из рисунка, основной причиной расширения ММР олигодиенов по ходу процесса в исследуемых случаях можно считать реакции передачи первичными радикалами на полимер, в то время как реакции передачи цепи макрорадикалами на величину  $\gamma$  оказывают незначительное влияние. Что же касается передачи радикалами инициатора на растворитель, то коэффициенты полидисперсности в этом случае и в случае отсутствия в системе каких-либо процессов передачи полностью идентичны. Последнее связано с тем, что для стационарных процессов в обоих случаях будут одинаковыми как функции распределения полимерных радикалов по длиnam, так и способы образования неактивных макромолекул, которые и определяют в конечном счете ММР олигомера.

Корректное сравнение расчетных и экспериментальных значений РТФ и ММР вызывает определенные трудности. Очевидно, для математического описания РТФ и ММР необходимо располагать рядом кинетических параметров процесса полимеризации, в том числе полным набором констант передачи. Однако в настоящее время количество таких данных ограничено, особенно по реакциям передачи на полимер радикалами инициатора. Кроме того, сравнение экспериментального и расчетного РТФ осложняется рядом факторов, наблюдающихся в реальных условиях получения олигомеров и не учитываемых при составлении математической модели процесса полимеризации: наличием примеси нефункциональных фрагментов в инициаторе и возможностью потери функциональности за счет химических превращений. Так, при получении карбоксилсодержащего олигодиена в присутствии пероксидянтарной кислоты, для теоретического расчета РТФ которого в литературе имеются все необходимые данные, расчетное значение  $\rho_n=0,186$  при  $\alpha=34,4\%$  оказывается близким к экспериментально установленному значению 0,152<sup>2</sup> [5]. Однако расчетные значения  $q_0$  и  $q_1$  заметно выше экспериментальных. По-видимому, на реальное значение РТФ олигодиена оказывает сильное влияние гидролитическая нестабильность инициатора, приводящая к образованию моноперянтарной кислоты, и побочная реакция COOH-групп полимерных молекул с эпоксидными, образовавшимися вследствие окислительной активности указанного инициатора [16]. Совпадение расчетных и экспериментальных значений разветвленности свидетельствует об удовлетворительной точности математического описания, хотя по приведенным выше причинам аналогичное сопоставление для содержания моно- или нефункциональных макромолекул не представляется возможным. Сравнение расчетных и экспериментальных значений содержания нефункциональной и монофункциональной фракций может быть сделано для олигодиенов, полученных в присутствии перекиси *m*-трихлорметилбензоила, для которой указанные побочные реакции не характерны [6]. Несмотря на то что точное значение  $C_n^R$  в этом случае не известно, значения  $q_0$  и  $q_1$

<sup>2</sup> Определено по данным РТФ из предположения о наличии разветвлений только в макромолекулах с функциональностью,ющей двум.

могут быть рассчитаны с достаточно высокой точностью, так как было показано, что изменение величины  $C_{n^R}$  в разумных пределах не оказывает на них заметного влияния. Так, при изменении  $C_{n^R}$  в диапазоне 0,3–0,7 ( $z=0$ ) значения  $q_0$  и  $q_1$  находятся соответственно в пределах 0,19–0,20 и 7,54–7,20 (мол. %). Указанные значения нефункциональной и монофункциональной фракций олигомера близки к экспериментально установленным значениям  $q_0=0$  и  $q_1=8\%$  [6].

Таким образом, проведенное сравнение расчетных и экспериментальных молекулярных характеристик олигодиенов с учетом сделанных оговорок свидетельствует о корректности математической модели олигомеризационного процесса. Это также подтверждается характером изменения РТФ при варьировании констант передачи. Предложенная модель позволяет не только анализировать влияние различных факторов на молекулярные параметры реакционноспособных олигодиенов, но также и прогнозировать РТФ и ММР при различных условиях получения олигодиенов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. French D. M. Rubber Chem. and Technol., 1969, v. 42, № 1, p. 71.
2. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С., Юрженко А. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 692.
3. Ivanchev S. S., Barantsevich E. N., Kartavykh V. P., Dratch V. A. Makromolek. Chem., 1982, v. 183, № 1, p. 73.
4. Картавых В. П., Баранцевич Е. Н., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 868.
5. Баранцевич Е. Н., Картавых В. П., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 1, с. 101.
6. Баранцевич Е. Н., Картавых В. П., Бреслер Л. С., Насонова Т. П., Картавых А. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 140.
7. Картавых В. П., Драч В. А., Баранцевич Е. Н., Абраменко Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1226.
8. Пронин Б. Н., Баранцевич Е. Н., Шумный Л. В., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1615.
9. Судлан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 191, 241.
10. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН СССР, 1964, с. 115. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 127.
11. Pryor W. A., Coco I. H. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 500.
12. Картавых В. П., Баранцевич Е. Н., Лавров В. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1203.
13. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978, с. 221; Хохлов В. А., Любецкий С. Г. В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л., 1976, с. 83.
14. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. N. Y.: Intersci. Publ., 1975.
15. Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Тризна Н. Н., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 172.
16. Тиме Т. А., Калаус А. Е., Мачевская Е. Л., Солодовникова Г. С., Коренная А. Б. В кн.: Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979, с. 22.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
14.VI.1982

#### THE EFFECT OF CHAIN TRANSFER REACTIONS ON THE MOLECULAR PARAMETERS OF NASCENT REACTIVE OLIGODIENES: A MATHEMATICAL MODEL TREATMENT

*Kartavykh V. P., Lavrov V. A., Barantsevich Ye. N.,  
Shpakov P. P., Ivanchev S. S.*

#### Summary

The character and extent of influence of sideward processes of chain transfer onto the polymer and solvent by macroradicals and radicals of initiator on the distribution according to the functionality type and MMD of oligomers were determined with the aid of the mathematical model of the process of radical polymerization. It was confirmed that at initiation of diene polymerization with diacyl peroxides, transfer reactions with initiator radicals incremented the most to the variation of molecular parameters of oligomers.