

УДК 541(64+127+515)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ  
КОНСТАНТ ПЕРЕДАЧИ НА ПОЛИМЕР РАДИКАЛАМИ  
ИНИЦИATORA И РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ  
ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ  
ОЛИГОДИЕНОВ**

Лавров В. А., Баранцевич Е. Н., Картавых В. П., Насонова Т. П.,  
Иванчев С. С.

На основе экспериментальных значений  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  рассчитаны константы передачи на полимер бензоатными и фенильными радикалами при инициировании полимеризации бутадиена перекисью бензоила и содержание фракций олигодиенов с различной функциональностью по концептуальным бензоатным группам.

Дисперсность макромолекул по функциональности, характеризуемая величиной РТФ, является важной характеристикой реакционноспособных олигодиенов, в значительной мере определяющей свойства эластомеров [1]. Как правило, три- и более функциональные макромолекулы разветвленные, и величина РТФ в какой-то мере характеризует также и структуру цепи олигодиенов. В настоящее время для определения РТФ олигомеров используют жидкостную адсорбционную хроматографию. Процесс хроматографического разделения олигомера по функциональности — весьма трудоемкая операция, а в ряде случаев, как, например, при анализе олигодиенов с малополярными концевыми группами, его вообще не удается осуществить. Поэтому весьма интересной задачей будет разработка методов расчета РТФ, основанных на знании механизма и кинетики полимеризационного процесса.

В ряде работ [2–4] отмечалось, что основной вклад в образование полифункциональных макромолекул вносят реакции передачи на полимер радикалами инициатора. Особенно заметна роль этих реакций при использовании инициаторов перекисного типа, радикалы которых характеризуются высокой активностью. В работе [5] была показана возможность расчета РТФ на основе математической модели, учитывающей протекание побочных реакций передачи цепи при синтезе олигодиенов по радикальному механизму. При расчете РТФ необходимо знание кинетических констант процесса, в том числе констант передачи на полимер радикалами инициатора  $C_n^R$ . Последняя величина изменяется в широких пределах в зависимости от типа используемой инициирующей системы. К сожалению, в силу сложностей экспериментального определения, в литературе очень мало данных относительно величины  $C_n^R$ . В работе [5] было показано, что эта величина оказывает определяющее влияние на индекс полидисперсности  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ . Поскольку в условиях синтеза олигодиенов другие реакции передачи оказывают незначительное влияние на  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  или значения их констант известны, экспериментальные значения величины  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  могут быть использованы для расчета  $C_n^R$ . После определения  $C_n^R$  может быть рассчитано РТФ олигодиена с использованием зависимостей, полученных в работе [5]. В настоящей работе вместо величины  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  в качестве индекса полидисперсности использовали значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , определяемые с помощью ГПХ. Последние рассчитывали из величины  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  с учетом вклада фрагментов инициатора.

Исследовали полимеризацию бутадиена в растворе в присутствии перекиси бензоила. Известно, что перекись бензоила в зависимости от условий ее разложения дает два вида радикалов — бензоатный  $C_6H_5COO^\cdot(R_1)$  и фенильный  $C_6H_5^\cdot(R_2)$ . Оба этих радикала принимают участие как в инициировании полимеризации, так и в побочных реакциях передачи цепи.

Для описания процесса воспользуемся, как и в работе [5], известным методом моментов функции распределения, поскольку применение обычных систем дифференциальных уравнений материального баланса не позволяет получать такие необходимые характеристики, как  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и РТФ.

Применительно к рассматриваемому процессу с двумя первичными радикалами  $R_1$  и  $R_2$  система уравнений, описанная в работе [5], для первых трех моментов функции распределения полимерных цепей по длине  $l$ , содержанию активных центров  $n$  и функциональных групп  $q$  имеет вид

$$\begin{aligned} d[I]/dt &= -k_{\text{расп}}[I] \\ d[R_1]/dt &= 2k_{\text{расп}}[I]f - k_\phi[R_1] - k_{u1}[R_1][M] - k_s^{R_1}[S][R_1] - k_n^{R_1}[R_1]\mu(1l) \\ d[R_2]/dt &= k_\phi[R_1] - k_{u2}[R_2][M] - k_n^{R_2}[R_2]\mu(1l) - k_s^{R_2}[S][R_2] \\ d[S^\cdot]/dt &= (k_s^{R_1}[R_1] + k_s^{R_2}[R_2])[S] - k_{us}[S^\cdot][M] - k_n^s[S^\cdot]\mu(1l) \\ d[M]/dt &= -k_p[M]^a\mu(1n) - k_{u1}[R_1][M] - k_{u2}[R_2][M] - k_{us}[S^\cdot][M] \\ d\mu(0)/dt &= E - \frac{1}{2}k_0\mu^2(1n) \\ d\mu(1n)/dt &= E + A\mu(1l) - B\mu(1n) - k_0\mu^2(1n) \\ d\mu(1l)/dt &= E + k_p[M]^a\mu(1n) \\ d\mu(2n)/dt &= E + A[\mu(1l) + 2\mu(1n, 1l)] + B[\mu(1n) - 2\mu(2n)] + \\ &\quad + k_0[2\mu^2(1n) - 4\mu(2n)\mu(1n) + \mu^2(2n)] \\ d\mu(2l)/dt &= E + k_p[M]^a[\mu(1n) + 2\mu(1n, 1l)] + k_0\mu^2(1n, 1l) \\ d\mu(2q)/dt &= D + k_0\mu^2(1q, 1n) \\ d\mu(1n, 1l)/dt &= E + k_p[M]^a\mu(2n) + A\mu(2l) - B\mu(1n, 1l) + \\ &\quad + k_0\mu(1n, 1l)[\mu(2n) - 2\mu(1n)] \\ d\mu(1q, 1n)/dt &= D + A\mu(1q, 1l) - B\mu(1q, 1n) + k_0\mu(1q, 1n)[\mu(2n) - 2\mu(1n)] \\ d\mu(1q, 1l)/dt &= D + k_p[M]^a\mu(1q, 1n) + k_0\mu(1q, 1n)\mu(1n, 1l) \\ A &= k_n^{R_1}[R_1] + k_n^{R_2}[R_2] + k_n\mu(1n) + k_n^s[S^\cdot] \\ B &= k_n\mu(1l), \quad D = k_{u1}[R_1][M] \\ E &= k_{u1}[R_1][M] + k_{u2}[R_2][M] + k_{us}[S^\cdot][M], \end{aligned}$$

где  $\mu(0)$ ,  $\mu(1l)$ ,  $\mu(1n)$ ,  $\mu(1q)$  — нулевые и первые моменты функции распределения полимера по длине цепи, содержанию активных центров и количеству функциональных групп;  $[I]$ ,  $[M]$ ,  $[S]$ ,  $[S^\cdot]$ ,  $[R_1]$ ,  $[R_2]$  — концентрации инициатора, мономера, растворителя, радикалов растворителя, бензоатных радикалов и фенильных радикалов;  $k_n^{R_1}$ ,  $k_n^{R_2}$ ,  $k_n$ ,  $k_n^s$  — константы скорости передачи на полимер бензоатными, фенильными, макрорадикалами и радикалами растворителя;  $k_s^{R_1}$  и  $k_s^{R_2}$  — константы скорости передачи на растворитель бензоатными и фенильными радикалами;  $k_p$  и  $k_0$  — константы скорости роста и обрыва цепей;  $k_{u1}$ ,  $k_{u2}$ ,  $k_{us}$  — константы скорости инициирования радикалами (бензоатными, фенильными и радикалами растворителя);  $k_\phi$  — константа скорости фрагментации (декарбоксилирования) бензоатных радикалов;  $k_{\text{расп}}$  — константа скорости распада инициатора;  $f$  — эффективность инициирования;  $a$  — кинетический порядок по мономеру.

С помощью этой системы уравнений рассчитывали изменения во времени конверсии мономера, среднечисленной  $\bar{P}_n$  и средневесовой  $\bar{P}_w$  степеней полимеризации и индекса полидисперсности полимера  $\gamma = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ , а также среднечисленной  $\bar{f}_n$  и средневесовой  $\bar{f}_w$  функциональности полимера. Все они определялись через отношение соответствующих моментов, например,

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

Расчет содержания нефункциональных макромолекул и макромолекул с одной, двумя и тремя функциональными группами проводили, как в работе [5], по системе, включающей уравнения для цепей каждой из указанных функциональностей и использующей некоторые упрощающие допущения<sup>1</sup>.

Полимеризацию бутадиена проводили в стальном автоклаве при 70°; в качестве растворителя использовали толуол. Полимеризацию проводили в двух вариантах, различающихся составом полимеризационной шихты. В первом случае мольная доля мономера в шихте составляла 0,8; исходные концентрации мономера, растворителя и инициатора 8,0, 2,02 и 0,118 моль/л. Высокая концентрация мономера позволяла свести к минимуму декарбоксилирование (фрагментацию) бензоатных радикалов. Степень декарбоксилирования в этом случае составляла 4–5% [6]. Во втором случае процесс полимеризации проводили при низкой концентрации мономера, мольная доля которого составляла 0,3;  $[M]_0 = 2,78$ ;  $[S]_0 = 6,51$ ;  $[I]_0 = 0,0343$  моль/л. Степень декарбоксилирования составляла 14–16% [6], т. е. при таком способе проведения процесса наряду с бензоатными радикалами в заметном количестве присутствовали фенильные радикалы.

Скорость распада перекиси бензоила контролировали иодометрически. Найденные значения  $k_{\text{расп}}$  имели значения  $2,86 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при  $[M]_0 = 8,0 \text{ моль/л}$  и  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при  $[M]_0 = 2,78 \text{ моль/л}$ . При расчетах использовали следующие значения констант:  $k_p = 160 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_p/k_0 = 3,44 \cdot 10^{-3} (\text{л}/\text{моль}\cdot\text{с})^{1/2}$ ,  $f = 0,9$  [5,7];  $k_n = 0,14 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  (из  $C_n = k_n/k_p = 0,86 \cdot 10^{-3}$  [8]),  $k_{n1} = k_{n2} = k_{ns} = 1,39 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ;  $k_{n1}^{R_1} = k_{n2}^{R_2} = 2,77 \cdot 10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  (из  $C_n^{R_1} = k_{n1}^{R_1}/k_n = 0,017$  [9]).  $k_\phi/k_{n1} = 0,46$  [6]. Наилучшую сходимость расчетных и экспериментальных кривых конверсии мономера наблюдали при кинетическом порядке по мономеру  $a = 1,25$  [7]. Вычисления проводили на ЭВМ<sup>2</sup>.

Исследование ММР полимеров проводили методом ГПХ на приборе «Уотерс-200» с использованием колонок со стирогелем с размером пор 60, 500,  $3 \cdot 10^4$ ,  $10^5$  Å. Пробы полимера вводили в хроматограф без предварительной очистки, поскольку отмывка приводила к потере низкомолекулярных фракций и изменению молекулярных характеристик полимера.

Хроматограммы исследуемых полимеров имели два максимума: первый соответствовал полимерной части олигодиена, второй (в области низких ММ) относился к перекиси бензоила и продуктам ее распада. Расчет ММ и коэффициента полидисперсности  $\gamma = \bar{M}_w/\bar{M}_n$  проводили только для полимерной части.

Фракционирование по РТФ осуществляли в колонке методом ступенчатой десорбции с активной насадкой – силикагеля марки АСК. В качестве элюента использовали смеси  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ . Полифункциональные фракции элюировали этанолом.

На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные значения конверсии мономера.

Как отмечалось выше, при высокой концентрации бутадиена ( $[M]_0 = 8,0 \text{ моль/л}$ ) можно пренебречь образованием фенильных радикалов, считая, что в этом случае в инициировании полимеризации участвуют только бензоатные радикалы. Используя экспериментальные значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (рис. 2), с помощью приведенной выше модели определена константа скорости передачи на мономер бензоатными радикалами  $k_n^{R_1} = -0,86 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ , которой соответствует константа передачи  $C_n^{R_1} = -k_{n1}^{R_1}/k_n = 0,62$ . При низких исходных концентрациях мономера ( $[M]_0 = 2,78 \text{ моль/л}$ ) при распаде перекиси бензоила наряду с бензоатными в заметном количестве образуются фенильные радикалы. Используя найденные значения  $k_n^{R_1}$  для бензоатного радикала, аналогичным образом была рассчитана  $k_n^{R_2} = 0,22 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  для фенильного радикала, ко-

торой соответствует константа передачи  $C_n^{R_2} = \frac{k_n^{R_2}}{k_n} = 0,16$ . Пренебреже-

<sup>1</sup> Не учитывали, в частности, реакции обрыва цепи радикалами инициатора и передачи макрорадикалами на растворитель ввиду незначительного характера их влияния в данном процессе.

<sup>2</sup> Авторы благодарят П. П. Шпакова и Ж. Б. Пекельную за составление программ и проведение расчетов.

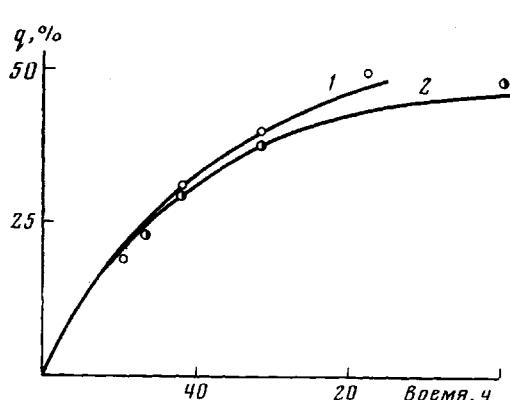


Рис. 1

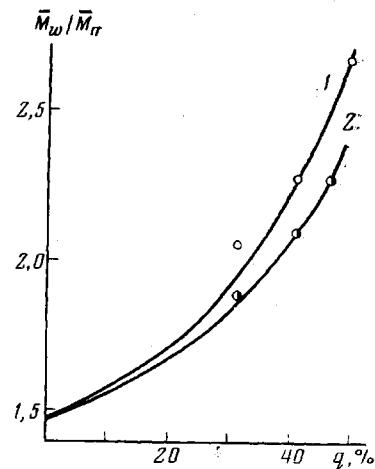


Рис. 2

Рис. 1. Расчетные (точки) и экспериментальные (кривые) значения конверсии бутадиена при полимеризации в толуоле в присутствии перекиси бензоила.  $[M_0]=8,00$  (1) и  $2,78$  моль/л (2)

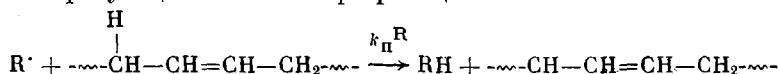
Рис. 2. Изменение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в зависимости от конверсии бутадиена при  $[M_0]=8,00$  (1) и  $2,78$  моль/л (2). Точки – эксперимент, кривые – расчет

ние участием радикалов  $R_2$  в полимеризационном процессе при высоких концентрациях мономера в данном случае вполне оправдано не только вследствие их малой относительной доли, но и более низких значений  $C_{\pi}^{R_2}$  по сравнению с  $C_{\pi}^{R_1}$ . В общем случае для нахождения уточненных значений  $C_{\pi}^{R_1}$  и  $C_{\pi}^{R_2}$  следует строить итерационный процесс, используя найденные значения констант в качестве первого приближения.

Достоверность предложенного нами метода расчета  $C_{\pi}^R$  косвенным образом подтверждается экспериментальными результатами других авторов. Из данных по прививке стирола на ПБ в присутствии перекиси бензоила найдена константа передачи на полимер бензоатными радикалами  $C_{\pi}^R = k_{\pi}^R/k_{\pi} = 0,62$  [10]. Здесь, как и в нашем случае,  $k_{\pi}^R$  характеризует константу скорости отрыва бензоатным радикалом водорода от  $\alpha$ -углеродного атома ПБ, но в случае привитой сополимеризации [10]  $k_{\pi}$  – константа скорости инициирования полимеризации стирола. Учитывая близкую активность стирола и бутадиена в реакциях присоединения, значения  $k_{\pi}$  в обоих случаях не должны заметно различаться. Совпадение значений  $C_{\pi}^R$ , найденных из двух различных экспериментальных методов, свидетельствует в пользу достоверности предложенного нами метода расчета констант передачи на полимер радикалами инициатора.

Зная величину  $k_{\pi}^R$ , не трудно по ранее описанной математической модели [5] рассчитать РТФ и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  олигодиена, полученного при инициировании полимеризации перекисью бензоила при  $70^\circ$ . Фракционирование проводили по сложноэфирным (бензоатным) группам. При расчете указанные фрагменты инициатора в полимере принимали в качестве концевых функциональных групп; концевые фенильные группы в полимере считали бесфункциональными. Расчетные и экспериментальные значения РТФ и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  приведены в таблице. Следует отметить, что при фракционировании по РТФ во фракцию трифункциональных макромолекул возможно попадание также и полифункциональных.

Полученные результаты по определению  $C_{\pi}^R$ , указывающие на большую активность в реакциях передачи ацилоксирадикала  $C_6H_5COO'$  по сравнению с фенильным, могут быть объяснены при сопоставлении энергий вновь образующихся связей при реакции



Образовавшаяся при участии ацилоксирадикала  $C_6H_5COO'$  новая связь.

**Экспериментальные и расчетные значения РТФ олигодиенов  
с концевыми бензоатными группами \***

Тип функциональности макромолекул	Содержание фракций, мол. %		Тип функциональности макромолекул	Содержание фракций, мол. %	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
Нефункциональные	—	0,6	Трифункциональные	17	7,9
Монофункциональные	12	12,6	Полифункциональные	—	9,3
Бифункциональные	71	69,6			

\*  $[M]_0 = 7,25$ ;  $[I]_0 = 0,12$ ;  $[S]_0 = 3,09$  моль/л; конверсия мономера 45%. Значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ , (эксперимент) и 2,45 (расчет).

$C_6H_5COO-H$  ( $E_{0-n} \approx 110$  ккал/моль) более прочная, чем связь  $C_6H_5-H$  ( $E_{0-n} \approx 98$  ккал/моль). Что касается активности этих радикалов в реакциях инициирования, то в этом случае порядок относительной реакционности может быть иным ( $E_{0-c}$  и  $E_{c-c}$  близки), поскольку бензоатный радикал, по-видимому, термодинамически более стабилен, чем фенильный.

Другой важный фактор, который может оказывать влияние на относительную реакционность указанных радикалов, по-видимому, связан с полярным влиянием электрофильного бензоатного радикала, способствующего разделению зарядов в переходном состоянии. Последний эффект приводит к снижению энергии активации и увеличению скорости реакции [11]. Однако оценка конкретного вклада полярного эффекта в реакционную способность радикалов в настоящее время не представляется возможной.

Применяя различные типы инициирующих радикалов при полимеризации одного и того же мономера, например бутадиена, можно рассчитать по описанной выше методике значения  $C_p^R$ . Эта константа может служить мерой для построения ряда активности радикалов в реакциях передачи на полимер. Полученные данные могут быть использованы для теоретического расчета РТФ олигодиенов, синтезируемых в присутствии инициаторов различной природы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мозилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983. 199 с.
2. Баранцевич Е. Н., Каргавых В. П., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Докл. АН ССР, 1975, т. 225, № 1, с. 101.
3. Баранцевич Е. Н., Каргавых В. П., Драч В. А., Иванчев С. С., Насонова Т. П., Ротенберг Э. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2263.
4. Ivantchev S. S., Barantsevich E. N., Kartavykh V. P., Dratch V. A. Makromolek. Chem., 1982, B, 183, № 1, S. 73.
5. Каргавых В. П., Лавров В. А., Баранцевич Е. Н., Шпаков П. П., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 502.
6. Баранцевич Е. Н., Фомин С. Е., Фрайштадт В. Я., Халилова Г. И. В кн.: Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1983, с. 107.
7. Пронин Б. Н., Баранцевич Е. Н., Шумный Л. В., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1615.
8. Каргавых В. П., Баранцевич Е. Н., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 868.
9. Баранцевич Е. Н., Каргавых В. П., Бреслер Л. С., Насонова Т. П., Каргавых А. Н. Докл. АН ССР, 1982, т. 226, № 1, с. 140.
10. Brydon A., Burnett G., Cameron G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 5, p. 1011.
11. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 462 с.

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

Институт текстильной и легкой  
промышленности им. С. М. Кирова  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26.IX.1984

**DETERMINATION OF CONSTANTS OF CHAIN TRANSFER TO POLYMER  
BY INITIATOR RADICALS AND CALCULATION OF FUNCTIONALITY  
TYPES DISTRIBUTION OF REACTIVE OLIGODIENES USING  
THE MATHEMATICAL MODEL**

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

**S u m m a r y**

From the  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  experimental values the constant of the chain transfer to polymer by benzoate and phenyl radicals when using benzoyl peroxide as an initiator of the polymerization of butadiene has been calculated. The proposed technique of calculation has a general character for determination of constants of chain transfer to polymer by initiator radicals.