

УДК 541(127+24+64)

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Таганов Н. Г.

Теоретически исследована связь ММР полимеров с механизмом гомофазной линейной радикальной полимеризации. Показано, что кинетика формирования ММР в таких системах целиком определяется мгновенными значениями двух относительных (отнесенных к скорости полимеризации) скоростей: скорости рекомбинации макрорадикалов и результирующей скорости мономакромолекулярного обрыва, передачи цепи и диспропорционирования макрорадикалов. Получены аналитические выражения, позволяющие рассчитать эти скорости из доступных экспериментальных данных. Эти выражения могут быть использованы при изменяющихся константах скорости отдельных реакций и независимо от способа проведения полимеризации. Предложен подход к расчету скорости мономакромолекулярных реакций образования полимера в системах, где имеет место гель-эффект.

ММР полимеров, образующихся в ходе сложных полимеризационных процессов, в основном определяется соотношением скоростей различных реакций, протекающих в системе, и их изменением во времени. При этом разные реакции оказывают различное влияние на кинетику формирования ММР и, следовательно, на основании данных ММР можно судить о механизме полимеризации. Однако подход к решению обратной задачи кинетики полимеризации методами прямой задачи — расчетом функции или моментов ММР для предполагаемой кинетической схемы процесса и сопоставлением результатов с соответствующими экспериментальными данными имеет целый ряд ограничений. Получить аналитические решения систем дифференциальных кинетических уравнений в виде функции ММР или ее моментов удается лишь в ряде простейших случаев (ограничены как выбор кинетической схемы, так и способы проведения процесса). Решение этих уравнений представляет собой сложную, а иногда и неразрешимую задачу даже для современных ЭВМ. А главное, решение обратной задачи таким путем всегда связано с элементом угадывания: надо угадать кинетическую схему, а в тех случаях, когда константы скорости реакций могут по каким-либо причинам меняться по ходу, надо угадать и законы их изменения.

Более перспективным представляется подход, развитый для процессов ионной полимеризации в работах [1—3], заключающийся в дифференцировании экспериментальных зависимостей параметров ММР и использовании для расчета констант скорости реакций непосредственно соответствующих дифференциальных кинетических уравнений. Такой подход, хотя и предъявляет повышенные требования к объему и точности экспериментальных данных ММР (в ионной полимеризации требуется раздельное определение параметров ММР «живого» и «мертвого» полимеров), полностью лишен указанных выше недостатков и особенно эффективно может быть использован при исследовании процессов с изменяющимися константами скорости реакций.

Распространение принципов подхода [1—3] на процессы радикальной полимеризации (применимость принципа «стационарных концентраций» в радикальной полимеризации позволяет рассчитать параметры ММР

«живых» макромолекул по изменению ММР полимера) было проведено в работах [4] (линейная полимеризация) и [5–7] (разветвленная полимеризация; в этих работах основное внимание было уделено вопросам определения скорости образования центров ветвления). Однако в работе [4] при этом была допущена неточность, заключающаяся в переоценке информативности ММР, что привело к кажущейся неоднозначности решения обратной задачи при трактовке экспериментальных данных.

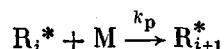
В настоящей работе представлены результаты теоретического анализа кинетических схем гомофазной линейной радикальной полимеризации, проведенного в работе [8], с целью определения объема информации о процессе, которую можно получить из данных ММР. При этом предполагали, что: константы скорости всех реакций не зависят от длины цепей участвующих в них макромолекул (но могут меняться по ходу полимеризации); полимеризацию ведет только один тип радикалов; в системе реализуются высокие степени полимеризации; среднее время жизни макрорадикала мало по сравнению со временем всего полимеризационного процесса и при описании ММР макрорадикалов применим принцип «стационарных концентраций».

Связь кинетики формирования ММР с механизмом процесса. Рассмотрим следующую схему процесса линейной радикальной полимеризации.

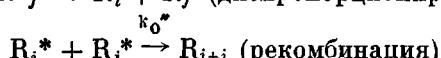
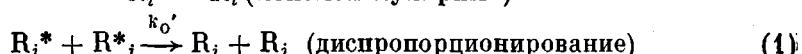
Инициирование

R_i^* образуются со скоростью $I(t)$

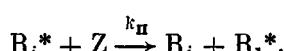
Рост



Обрыв



Передача



где R_i^* и R_i – соответственно макрорадикал и макромолекула полимера со степенью полимеризации i ; M – мономер; Z – передатчик цепи (может быть мономер, растворитель, инициатор или примесь). Под k_o будем понимать сумму собственно константы скорости мономолекулярного обрыва цепи с произведением констант скорости обрыва цепи низкомолекулярными реагентами на концентрации соответствующих реагентов. Стадии диспропорционирования и рекомбинации могут включать в себя также сложные процессы, состоящие из двух этапов: взаимодействия макрорадикала с ингибитором и образованием неактивного в полимеризации радикала и взаимодействием последнего с другим макрорадикалом (при условии, что время жизни неактивного в полимеризации радикала мало по сравнению со временем полимеризационного процесса). Сложной, результирующей нескольких различных процессов, может быть и стадия передачи цепи. Кроме того, все константы скорости могут произвольно и независимо друг от друга меняться по ходу полимеризации. Таким образом, эта схема имеет достаточно общий вид и может описывать широкий круг реальных полимеризационных процессов.

Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику формирования ММР макрорадикалов и полимера, согласно схеме (1), будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[R_i^*]}{dt} = & k_p[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - (k_n[Z] + k_o + k_o'c + k_o''c)[R_i^*] + \\ & + \delta_{i,1}(I(t) + k_n[Z]c) = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[R_i]}{dt} = (k_n[Z] + k_o + k_o'c)[R_i^*] + \frac{1}{2}k_o'' \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*][R_{i-j}^*],$$

где $i=1, 2, \dots$; $c = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^*]$ — концентрация макрорадикалов (равенство нулю скоростей изменения $[R_i^*]$ следует из принципа стационарных концентраций; $\delta_{i,i}$ — символ Кронекера).

Умножая каждое уравнение системы (2) на s^i , суммируя их по i и переходя от дифференцирования по времени к дифференцированию по концентрации заполимеризованного мономера, после некоторых преобразований можно получить следующие уравнения относительно производящих функций [9] распределений R_i^* и R_i :

$$\frac{\partial x}{\partial Q_1} = (s-1) \frac{x}{c} - (b+2v) \frac{x}{c} + s(b+2v) = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial Q_1} = b \frac{x}{c} + v \left(\frac{x}{c} \right)^2, \quad (3)$$

где $x = x(s, Q_1) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i [R_i^*]$ и $y = y(s, Q_1) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i [R_i]$ — соответствующие производящие функции; $Q_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i [R_i]$ — концентрация заполимеризованного мономера (первый момент распределения макромолекул полимера по степеням полимеризации); $v = k_o'' c^2 / 2k_p[M]c$ и $b = (k_n[Z]c + k_o c + k_o' c^2) / k_p[M]c$ — отнесенные к скорости полимеризации соответственно скорости образования макромолекул полимера за счет рекомбинации макрорадикалов и за счет других реакций (в последнем случае образующийся полимер имеет то же ММР, что и макрорадикалы [10]). При выведе первого из уравнений (3) использовали следующее очевидное соотношение:

$$I(t) = k_o c + k_o' c^2 + k_o'' c^3, \quad (4)$$

соответствующее равенству скоростей образования и гибели макрорадикалов (следствие принципа стационарных концентраций).

Из общего вида уравнений (3) можно заключить, что кинетика формирования ММР полимера целиком определяется двумя относительными скоростями b и v или их линейной комбинацией, причем первая из них представляет собой сумму относительных скоростей всевозможных реакций передачи цепи, мономакромолекулярного обрыва цепи и диспропорционирования макрорадикалов. Вторая — сумму относительных скоростей всех реакций, приводящих к образованию одной макромолекулы из двух макрорадикалов: рекомбинации макрорадикалов, а также более сложных процессов, включающих промежуточную стадию образования не растущего макрорадикала, при взаимодействии растущего макрорадикала с каким-либо компонентом системы (скорость такой реакции будет определяться текущим значением концентрации этого компонента). Скорость инициирования входит в уравнения (3) в неявном виде, и ее воздействие на ММР полимера обусловлено лишь влиянием (через текущее значение концентрации радикалов в системе) на скорости b и v и их соотношение.

Из уравнений (3) нетрудно получить общее выражение для ММР полимера как функцию конверсии мономера. Действительно, подстановка $x(s, Q_1)$ из первого уравнения системы во второе и интегрирование получившегося уравнения дает

$$y(s, Q_1) = \int_0^{Q_1} \left\{ \frac{sb(r)[b(r)+2v(r)]}{1+b(r)+2v(r)-s} + \frac{s^2 v(r)[b(r)+2v(r)]^2}{[1+b(r)+2v(r)-s]^2} \right\} dr \quad (5)$$

Далее, раскладывая подынтегральное выражение в ряд по степеням s и

приравнивая коэффициенты при i -х степенях s концентрациям i -х полимеромолов (следствие определения производящей функции), получим

$$[R_i] = \int_0^{Q_1} \frac{[b(r) + 2v(r)] \{b(r) + (i-1)v(r)[b(r) + 2v(r)]\}}{[1+b(r) + 2v(r)]^i} dr, \quad (6)$$

где $i=1, 2, 3\dots$; заметим, что это выражение справедливо и при малых средних степенях полимеризации.

Уравнение (5) при известных зависимостях относительных скоростей b и v от Q_1 , позволяет рассчитать функцию ММР для любой конверсии мономера. В принципе оно может быть использовано и для решения обратной задачи — поиска зависимостей $b(Q_1)$ и $v(Q_1)$, при которых рассчитанные по уравнению (5) функции ММР оптимально описывают соответствующие экспериментальные данные на разных этапах полимеризации. Применение такого подхода для более узких кинетических схем проводится, например, в работах [11, 12]. Однако в общем случае, когда зависимости $b(Q_1)$ и $v(Q_1)$ могут быть довольно сложными и их нельзя смоделировать выражениями с малым числом определяемых параметров, применение такого подхода не дает желаемого результата (определение большого числа параметров по конечному объему ограничено достоверных экспериментальных данных может приводить к неоднозначным результатам). Поэтому для решения обратной задачи целесообразней воспользоваться подходом [1–3], позволяющим прямое определение мгновенных значений b и v без какого-либо априорного задания механизма процесса.

Для вывода соотношений, позволяющих рассчитать относительные скорости b и v , обратимся к уравнениям (3). Продифференцировав каждое из них n раз по s , положив $s=1$ и принимая во внимание, что n -я производная по s от производящей функции при $s=1$ соответствует n -му моменту ММР (это следует из определения производящей функции при $\bar{P}_n \gg 1$), получим

$$n \frac{Q_{n-1}^*}{c} - (b+2v) \frac{Q_n^*}{c} + \delta_{n,0}(b+2v) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dQ_n}{dQ_1} = b \frac{Q_n^*}{c} + \frac{v}{c^2} \sum_{j=0}^n \frac{n!}{j!(n-j)!} Q_j Q_{n-j}^*, \quad (8)$$

где $n=0, 1, 2, \dots$; $Q_n^* = \sum_{i=1}^{\infty} i^n [R_i]$ и $Q_n = \sum_{i=1}^{\infty} i^n [R_i]$ — n -е моменты

ММР макрорадикалов и полимера соответственно.

Из уравнения (7) методом математической индукции нетрудно получить

$$Q_n^* = \frac{n!c}{(b+2v)^n} \quad (9)$$

Подстановка формулы (9) в уравнение (8) дает для относительных скоростей изменения момента ММР полимера следующие соотношения:

$$\frac{dQ_n}{dQ_1} = n! \frac{b+(n+1)v}{(b+2v)^n}, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

Выражая n -е моменты ММР через Q_1 и средние степени полимеризации и опуская тривиальное уравнение, соответствующее $n=1$, получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dQ_1} \left(\frac{Q_1}{\bar{P}_n} \right) &= b+v, \quad \frac{d}{dQ_1} (\bar{P}_w Q_1) = 2 \frac{b+3v}{(b+2v)^2}, \\ \frac{d}{dQ_1} (\bar{P}_w \bar{P}_z Q_1) &= 6 \frac{b+4v}{(b+2v)^3} \end{aligned} \quad (11)$$

и так далее. Как видно из этих уравнений, при наличии экспериментальных зависимостей \bar{P}_n и \bar{P}_w полимера от концентрации заполимеризованного мономера можно рассчитать мгновенные значения относительных скоростей b и v при любом Q_1 . Действительно, подставляя значения $d(Q_1/\bar{P}_n)/dQ_1$ и $d(\bar{P}_w Q_1)/dQ_1$ (которые могут быть определены, например, графическим дифференцированием соответствующих экспериментальных зависимостей), относящихся к какому-либо моменту времени процесса, в первые два уравнения системы (11) и решая их как алгебраические относительно b и v , получим значения этих скоростей, соответствующие данному этапу полимеризации. Для увеличения точности расчета и снижения влияния погрешностей экспериментального определения параметров ММР можно при наличии соответствующих данных использовать и следующие уравнения системы (11), определяя значения b и v , дающие наилучшее совместное описание всех имеющихся экспериментальных данных. При этом на каждом этапе полимеризации определяются лишь два параметра — значения относительных скоростей b и v при фиксированном Q_1 , а зависимости b и v от Q_1 получаются как графические кривые, соединяющие точки, соответствующие рассчитанным значениям b и v при разных Q_1 . Такая процедура приводит к однозначному решению обратной задачи.

В работе [4] при описании кинетики формирования ММР авторы вместо двух относительных скоростей b и v вводят три «независимых» кинетических параметра и используют для их расчета уравнения для скоростей изменения в ходе процесса трех моментов ММР: Q_0 , Q_2 и Q_3 . При этом они естественно получают неоднозначные результаты, поскольку решением поставленной таким образом задачи является некая кривая в трехмерном пространстве выбранных «независимых» кинетических параметров, все точки которой дают одинаковое минимальное квадратичное расхождение правых и левых частей использованных уравнений, т. е. неоднозначность решения связана не с некорректностью задачи по Тихонову [13] (небольшие отклонения в значениях коэффициентов, связанные с погрешностями экспериментальных данных ММР, приводят к значительному разбросу в решении), как полагают авторы [4], а является прямым следствием самой ее постановки.

Подходы к исследованию отдельных кинетических стадий. Для более глубокого анализа механизма полимеризационного процесса (выявления отдельных кинетических стадий) необходимо совместное рассмотрение совокупности зависимостей $b(Q_1)$ и $v(Q_1)$ при вариации условий проведения полимеризации (скорости инициирования и концентраций мономера или других компонентов полимеризационной системы), что представляет собой задачу обычной химической кинетики. Данные ММР используются только при определении зависимостей относительных скоростей b и v от глубины полимеризации при различных условиях.

При изотермической полимеризации с неизменяющимися константами скоростей отдельных реакций сопоставление значений b и v при одинаковых конверсиях мономера для двух процессов, отличающихся только скоростью рекомбинации и диспропорционирования макрорадикалов, а также выростами инициирования, позволяет оценить соотношение констант скоростей из $b(Q_1)$ ту ее часть, которая соответствует реакциям передачи цепи и мономакромолекулярной дезактивации. Действительно, поскольку изменение условий инициирования скажется только на законе изменения концентрации макрорадикалов, разность относительных скоростей b (при одной и той же конверсии мономера) будет пропорциональна разности концентраций макрорадикалов

$$b_1 - b_2 = \frac{k_n [Z]_1 + k_o + k_o' c_1}{k_p [M]} - \frac{k_n [Z]_2 + k_o + k_o' c_2}{k_p [M]} = \frac{k_o' [c_1 - c_2]}{k_p [M]} \quad (12)$$

Члены, содержащие $[Z]$, сократятся, так как

$$[Z] = [Z]_0 \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right)^{k_n/k_p} \quad (13)$$

(этую формулу нетрудно получить интегрированием уравнения расхода передатчика цепи Z) и при одинаковых конверсиях мономера $[Z]_1 = [Z]_2$. Разность относительных скоростей v будет

$$v_1 - v_2 = \frac{k_o'' c_1}{2k_p[M]} - \frac{k_o'' c_2}{2k_p[M]} = \frac{k_o'' (c_1 - c_2)}{2k_p[M]} \quad (14)$$

Следовательно, сопоставляя уравнения (12) и (14), можно получить для k_o'/k_o'' следующее соотношение:

$$\frac{k_o'}{k_o''} = \frac{1}{2} \frac{b_1 - b_2}{v_1 - v_2} \quad (15)$$

А сумма относительных скоростей передачи цепи и мономакромолекулярной дезактивации a будет равна разности b и умноженной на коэффициент $2k_o'/k_o''$ относительной скорости v

$$a_i = a_2 = \frac{k_u [Z]_i + k_o}{k_p [M]} = b_i - \frac{b_1 - b_2}{v_1 - v_2} v_i = \frac{v_i b_2 - v_2 b_1}{v_1 - v_2}, \quad (16)$$

где $i=1, 2$. Это соотношение справедливо при любой конверсии мономера.

Дальнейшее разделение вкладов отдельных реакций в относительную скорость a может быть проведено путем анализа зависимости $a([M])$ в ходе полимеризации. Так, для процесса, в котором наряду с мономакромолекулярным обрывом цепи протекают передача цепи на мономер, растворитель и некую примесь Z , зависимость $a([M])$ будет иметь следующий вид:

$$a([M]) = \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_z [Z]_o}{k_p [M]} \left(\frac{[M]}{[M]_o} \right)^{k_z/k_p} + \frac{k_o + k_s}{k_p [M]}, \quad (17)$$

где k_M , k_s и k_z – соответственно константы скорости передачи цепи на мономер, растворитель и вещество Z . Это значит, что при известной $[Z]_o$ по изменению $a([M])$ в ходе одного опыта могут быть независимо определены k_M/k_p , k_z/k_p , и $(k_o + k_s)/k_p$, причем все это возможно без привлечения какой-либо информации о механизме и скорости инициирования полимеризации.

Более того, такой подход можно в равной мере применять и при исследовании изотермических полимеризационных процессов, в которых наблюдается гель-эффект (увеличение скорости полимеризации в ходе процесса за счет уменьшения констант скорости бимакромолекулярного обрыва цепи с возрастанием вязкости системы). Поскольку гель-эффект вызывает падение констант скорости рекомбинации и диспропорционирования макрорадикалов, но не влияет на их соотношение, а также на константы скоростей мономакромолекулярных реакций (по крайней мере последние слабо зависят от вязкости среды по сравнению с константами скорости бимакромолекулярного обрыва цепи), то k_o'/k_o'' и зависимость a от конверсии мономера будут одинаковыми для всех полимеризационных процессов, отличающихся лишь условиями инициирования. Поэтому, хотя здесь и нельзя воспользоваться непосредственно уравнением (12), отношение k_o'/k_o'' может быть оценено как значение параметра γ , дающее оптимальное совпадение зависимостей $a([M])$

$$a_i([M]) = b_i([M]) - 2\gamma v_i([M]), \quad i=1, 2 \quad (18)$$

для двух полимеризационных процессов на всем их протяжении. Так, минимальное квадратичное расхождение зависимостей $a_1([M])$ и $a_2([M])$ будет при значении γ , минимизирующем следующий функционал:

$$\Phi(\gamma) = \int_{[M]_o}^{[M]_K} \{b_1(r) - b_2(r) - 2\gamma[v_1(r) - v_2(r)]\}^2 dr \quad (19)$$

Рассчитав каким-либо численным методом коэффициент γ , можно по уравнению (18) определить зависимость $a([M])$, а следовательно, используя подход, описанный выше, и соотношения констант скорости от-

дельных мономакромолекулярных реакций. Абсолютные значения констант скорости бимакромолекулярного обрыва цепи или их отношения к константе скорости роста могут быть получены только при наличии сведений о концентрации макрорадикалов в системе.

Заметим однако, что в общем случае, когда константы скоростей отдельных реакций могут меняться в ходе полимеризации по неизвестному закону (например, при неизотермическом процессе), задача выявления отдельных кинетических стадий может быть вообще неразрешима. Это связано с тем, что варьирование условий проведения полимеризации может одновременно приводить к варьированию тех характеристик полимеризационной системы, которые влияют на значения констант скорости отдельных реакций. При этом результаты, полученные при различных условиях полимеризации, могут быть и несопоставимы, т. е. в общем случае линейной радикальной полимеризации из данных по кинетике формирования ММР могут быть определены только суммарные скорости образования макромолекул из одного макрорадикала и из двух и невозможно получить информацию о том, из каких кинетических стадий складываются эти два процесса.

Таким образом, проведенное теоретическое исследование показало широкие возможности, а также ограничения подхода к исследованию механизма гомофазной радикальной полимеризации, основанного на использовании экспериментальных данных по кинетике формирования ММР в ходе процесса. Заметим, что разработанные здесь подходы к исследованию отдельных кинетических стадий, дающих вклад в относительные скорости b и v , в равной степени могут быть использованы и при изучении процессов разветвленной радикальной полимеризации, рассмотренных в работах [5–7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов Н. Г., Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 510.
2. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1393.
3. Таганов Н. Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. ИХФ АН СССР, 1978, С. 42.
4. Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1453.
5. Таганов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2772.
6. Таганов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1552.
7. Таганов Н. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 8. С. 1156.
8. Таганов Н. Г. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М. ИХФ АН СССР, 1984, с. 126.
9. Феллер Б. Введение в теорию вероятности и ее приложения. Т. 1. М., 1964. С. 270.
10. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л., 1965. С. 113.
11. Braks J. G., Huang R. Y. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 6. P. 1063.
12. Chawla A. S., Huang R. Y. M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 6. P. 1271.
13. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1974. С. 223.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.III.1986

GENERAL PRINCIPLES OF SOLUTION OF THE REVERSE TASK OF KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION FROM THE DATA ON MOLECULAR MASS DISTRIBUTION

Taganov N. G.

Summary

The relation of MMD of polymers with the mechanism of homophase linear radical polymerization has been theoretically studied. The kinetics of MMD formation is shown to be affected by instantaneous values of two relative (referred to the rate of polymerization) rates: the rate of macroradicals recombination and resulting rate of monomacromolecular chain termination and transfer and macroradicals disproportionation. The analytical expressions for the calculation of these rates from available experimental data are derived. These expressions can be used for changed rate constants of individual reactions independently on the method of polymerization. An approach to calculation of the rate of monomacromolecular reactions of polymer formation with account of gel-effect is proposed.