

УДК 541.64 : 539.2

**ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РАЗВЕТВЛЕННЫХ  
ПОЛИМЕРОВ НА ПРЕДГЕЛЕВОЙ СТАДИИ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. МАШИННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ**

**Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М.,  
Сивергин Ю. М.**

Методом Монте-Карло проведено моделирование предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров с учетом внутримолекулярной циклизации по двум механизмам и изучена топологическая структура разветвленных макромолекул. Параметры разветвленности существенно зависят от условий полимеризации и механизма внутримолекулярной циклизации, причем основное влияние оказывает реакция внутримолекулярного обрыва цепи. Размеры исследованных разветвленных полимеров не описываются известными модельными соотношениями и определяются наличием структурных элементов трех типов — гребнеобразных, статистических разветвлений и циклов.

Изучение механизма формирования трехмерных полимеров привлекает широкое внимание исследователей [1]. Свойства таких полимеров связаны с особенностями их топологической структуры, которая существенно зависит не только от химического строения исходных соединений, но и от режима образования. Поэтому установление связи кинетики и механизма формирования трехмерных полимеров с их топологией является необходимым этапом решения задачи создания полимерных материалов с направленно изменяемыми свойствами.

Важную роль среди трехмерных полимерных материалов играют продукты радикальной полимеризации полифункциональных мономеров [2]. Рядом экспериментальных исследований установлено, что топология полимеризационных систем закладывается уже на начальной предгелевой стадии [1, 2] и в значительной степени определяет структуру и свойства как геля, так и конечного трехмерного полимера. Поэтому в первую очередь необходимо изучение структурных особенностей растворимых разветвленных макромолекул, образующихся до точки гелеобразования.

Возможности экспериментального изучения топологии разветвленных полимеров весьма ограничены. Практически единственным параметром, поддающимся экспериментальному определению, является среднее число точек ветвления, приходящееся на одну макромолекулу, которое связано с размерами цепей рядом модельных соотношений [3]. Однако из-за аномалий термодинамических свойств растворов разветвленных полимеров [4—6] получение корректной информации при этом затруднено. Определенные топологические параметры разветвленных полимеров, образующихся по радикальному механизму, дополнительно осложняются высокой реакционной способностью и нестабильностью таких систем.

В последние годы в литературе появилось большое число работ по машинному моделированию роста кластеров, рассматриваемых в качестве моделей разветвленных полимеров [7—9]. Однако указанные модели лишь с большой степенью условности можно отнести к известным в химии полимеров механизмам образования разветвленных макромолекул — полимеризации, поликонденсации и т. д. Единственная модель, непосредственно ориентированная на описание разветвленной радикальной полимеризации, предложена в работе [10]. В дальнейшем свойства этой модели в критиче-

ской точке (точка гелеобразования) подробно изучены, например, в работах [11, 12]. Однако в указанных работах вероятности всех элементарных стадий принимали одинаковыми независимо от типа взаимодействующих частиц (мономер — радикал или радикал — радикал), что не соответствует закономерностям радикальных реакций. Кроме того, в обсуждаемой серии работ нет никаких данных о роли внутримолекулярной циклизации, которая весьма существенна в радикальных системах [1].

В настоящей работе исследуется модель радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров, впервые описанная в работах [13, 14]. Отличительной особенностью предложенного подхода является последовательное моделирование кинетики полимеризации с учетом скоростей всех элементарных стадий, а также учет различных механизмов внутримолекулярной циклизации. Кинетика полимеризации описана в работе [14]. Настоящая работа посвящена изучению топологии разветвленных макромолекул на предгелевой стадии реакции. Основными элементами топологической структуры исследуемых полимеров являются точки ветвления и внутримолекулярные циклы. В данном сообщении представлены результаты расчета параметров разветвленности макромолекул и предпринята попытка установления их связи с размерами цепей.

Реакцию полимеризации моделировали на кубической объемно центрированной решетке в ячейке с периодическими граничными условиями. В начальный момент случайно располагали молекулу мономера в центре ячейки. Реакцию начинали с инициирования одной из его двойных связей, в дальнейшем случайным образом пристраивали мономерные звенья к растущей цепи. Наряду со стадией роста учитывали элементарные стадии инициирования подвешенных двойных связей и внутримолекулярной циклизации. Рассматривали два механизма циклизации — при взаимодействии двух радикалов (обрыв цепи) или радикала с двойной связью («внутримолекулярный рост» цепи), принадлежащих различным участкам растущей разветвленной макромолекулы. Считали, что внутримолекулярное взаимодействие возможно между группами, находящимися в соседних узлах решетки. Реакционную способность двойных связей мономера и полимера принимали равной. Для учета циклизации мономера самого на себя рассматривали мономер, занимающий три узла решетки. Межмолекулярные реакции не учитывали.

Конформацию цепи строили с запретом наложения соседних связей и равной вероятностью всех поворотных изомеров. Длина постоянной решетки равна  $\sqrt{3}$ . Объемные эффекты не учитывали. Кинетическая схема полимеризации и процедура моделирования подробно описаны в работе [14].

В рассматриваемой модели закономерности образования разветвленных полимеров определяются тремя кинетическими параметрами — константами скорости инициирования  $k_i$ , роста  $k_p$  и обрыва  $k_o$  цепи. В работе использовали соотношения констант, характерные для радикальной полимеризации [15]. Для константы обрыва принимали значение  $10^6 k_p$ , путем изменения  $k_i$  учитывали изменение условий полимеризации. Расчеты проводили на ЭВМ БЭСМ-6 в ячейке с ребром 20, результаты усредняли по набору  $(3-4) \cdot 10^3$  реализаций.

Рассмотрим особенности топологической структуры разветвленных полимеров на предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. При малых константах инициирования и в отсутствие циклизации образуются линейные макромолекулы, содержащие в каждом звене цепи подвешенные двойные связи. Строго говоря, такие полимеры являются гребнеобразными, однако при больших степенях полимеризации их можно рассматривать как линейные цепи большей толщины. С увеличением  $k_i$  появляется возможность инициирования подвешенных двойных связей, что приведет к статистическим разветвлениям. Основные характеристики топологической структуры таких макромолекул — количество точек ветвления и длины ветвей. Под ветвью в данном случае будем понимать участок цепи между точками ветвления или от точки ветвления до свободного конца.

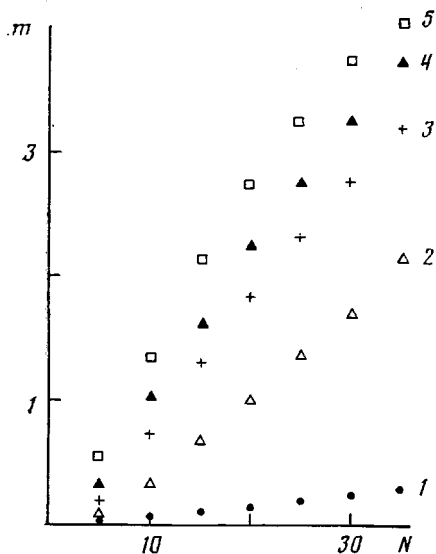


Рис. 1

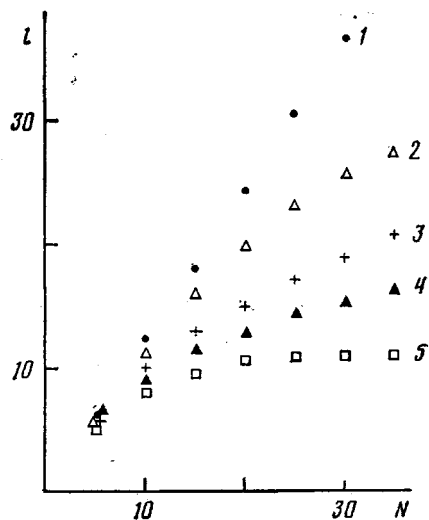


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости среднего количества точек ветвления в цепи от степени полимеризации. Здесь и на рис. 2  $k_n/k_p=0,001$  (1), 0,01 (2); 0,03 (3); 0,05 (4) и 0,1 (5)

Рис. 2. Зависимости средних длин ветвей от степени полимеризации

На рис. 1 представлена зависимость среднего числа точек ветвления в цепи от степени полимеризации. Видно, что степень разветвленности существенно зависит от условий образования макромолекул. Если при малой скорости иницирования статистических разветвлений практически нет, то с ее увеличением количество ветвей значительно возрастает.

Важной топологической характеристикой макромолекул является также тип разветвленности (коротко- или длинноцепной) [3]. Экспериментальное определение средних длин ветвей в большинстве случаев невыполнимо. Результаты расчета этих величин приведены на рис. 2 (длина ветви  $l$  выражена в числе звеньев решетки). Необходимо отметить, что при расчете  $l$  наличие циклов игнорировалось. Как видно, с увеличением скорости иницирования длины ветвей падают, что согласуется с данными рис. 1.

При высоких скоростях иницирования после некоторого индукционного периода при увеличении количества ветвей наблюдается постоянство средней длины ветви. Это явление аналогично стационарному состоянию линейной полимеризации, когда рост степени конверсии происходит путем увеличения количества цепей при неизменной ММ. Установленная закономерность согласуется с экспериментальными данными. Так, для фракций разветвленных полимеров диаллилсебацата были обнаружены постоянные степени полимеризации ветвей в широком интервале изменения ММ [16]. Аналогичный результат для нефракционированных разветвленных полимеров наблюдался и другими авторами [17, 18].

Как следует из приведенных результатов, при малых скоростях иницирования при радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров образуются длинноцепные слабоветвленные полимеры, у которых длины ветвей сопоставимы со степенью полимеризации. При высоких скоростях иницирования образуются короткоцепные полимеры с большой степенью ветвления. Как видно из рис. 2, в данном случае длины ветвей образующейся макромолекулы сопоставимы с длиной мономерного звена. Поэтому для таких цепей уже нельзя игнорировать гребнеобразный характер самой ветви, и при подсчете числа точек ветвления необходимо учитывать оба их типа. Таким образом, результаты машинного эксперимента свидетельствуют о существенном влиянии условий радикальной

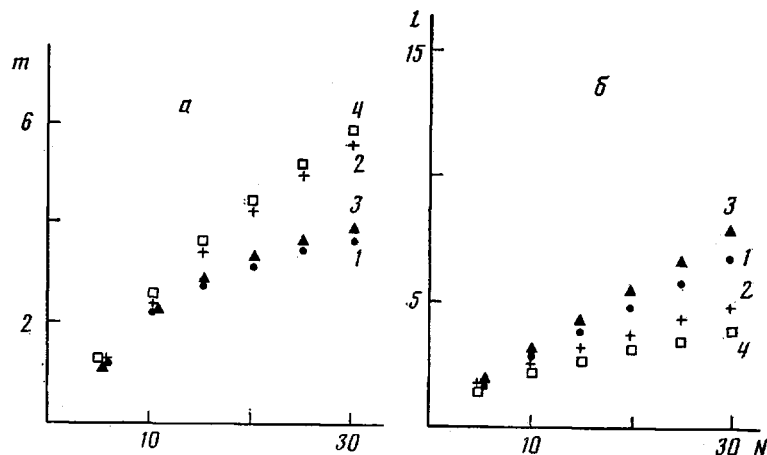


Рис. 3. Зависимости среднего количества точек ветвления (а) и средней длины ветви (б) от степени полимеризации при учете циклизации по механизмам внутримолекулярного обрыва (1), внутримолекулярного роста (2), обоим механизмам вместе (3), а также без циклизации (4).  $k_{\text{н}}/k_{\text{р}}=1,0$

полимеризации тетрафункциональных мономеров на топологическую структуру разветвленных полимеров.

Экспериментальные исследования радикальной сополимеризации би- и тетрафункциональных мономеров показали, что закономерности гелеобразования в таких системах существенно отклоняются от предсказаний классической теории, что связывают с реакцией внутримолекулярной циклизации, протекающей уже на предгелевой стадии [19, 20]. Косвенные данные, подтверждающие такой вывод, получены на основе данных ЯМР [19], вискозиметрических измерений [21] и анализа состава сополимера [19]. Прямые количественные данные, свидетельствующие о значительной циклизации в радикальных системах, получены на примере разветвленных полимеров диаллилсебацата [16]. Оказалось, что в таких полимерах один цикл приходится в среднем не более, чем на десять мономерных звеньев цепи. Значительная роль внутримолекулярных реакций в радикальных системах подтверждена также методом Монте-Карло [13, 14]. Поэтому представляется важной количественная оценка влияния циклизации на топологию разветвленных макромолекул.

Наряду с описанной выше моделью в работе изучали полимеризацию в отсутствие внутримолекулярных реакций. Параметры разветвленности цепей приведены на рис. 3. Здесь же для сравнения представлены результаты для общего случая. Видно, что при радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров циклизация существенно уменьшает степень разветвленности макромолекул и соответственно увеличивает средние длины ветвей.

Выше отмечалось, что в радикальных системах возможно два механизма циклизации. Метод машинного эксперимента позволяет оценить роль каждого из них. Топологические характеристики цепей при учете каждого из механизмов в отдельности также приведены на рис. 3. Рассмотрим влияние типа внутримолекулярных реакций на степень разветвленности цепи. Как видно из рис. 3, а, реакция внутримолекулярного роста не влияет на число ветвей. Действительно, она не изменяет общего количества радикалов в цепи, а уменьшение концентрации подвешенных двойных связей на начальной стадии полимеризации практически не сказывается на скорости их иницирования. Иная зависимость наблюдается для реакции обрыва. Как видно из рис. 3, а, внутримолекулярный обрыв цепи резко снижает степень разветвленности макромолекул. В этом случае значение  $m$  практически совпадает с результатом при учете двух механизмов циклизации.

Рассмотрим причины полученной зависимости. Внутримолекулярное взаимодействие двух радикалов, находящихся на концах растущих ветвей, не должно сказываться на числе точек ветвления. Однако если при обрыве гибнет радикал, который еще не начал расти, он не даст начало новой ветви. Оценим, велика ли вероятность такой реакции. Из конформационной статистики полимеров известно [22] преимущественное значение образования малых циклов. Поэтому вероятность обрыва максимальна для радикалов, находящихся на одной ветви разветвленной цепи, пока образовавшийся при иницировании подвешенной двойной связи радикал еще не начал расти. Такой механизм циклизации объясняет роль реакций внутримолекулярного обрыва.

Рассмотрим влияние типа внутримолекулярных реакций на среднюю длину ветви. Как видно из рис. 3, б, внутримолекулярный рост цепи почти не влияет на эту характеристику. Некоторое увеличение значений  $l$  по сравнению с моделью без внутримолекулярных реакций связано с образованием дополнительной связи при циклизации. Значительно большее увеличение средней длины ветви наблюдается за счет реакции обрыва цепи, что согласуется с данными рис. 3, а. Таким образом, на предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров основное влияние на степень разветвленности и длины ветвей оказывает реакция внутримолекулярного обрыва цепи.

Приведенные выше результаты позволили определить характер влияния условий полимеризации и механизма внутримолекулярных реакций на топологию разветвленных полимеров. Численные значения топологических характеристик для реальных систем зависят как от кинетических параметров полимеризации, так и от гибкости и геометрии исходных соединений. Прямое экспериментальное определение параметров разветвленности в большинстве случаев невыполнимо. Для их оценки обычно используют измерения невозмущенных средних размеров цепей, которые для ряда модельных типов разветвленности связаны с количеством точек ветвления [3]. Рассмотрим результаты расчета размеров цепей в машинном эксперименте.

Зависимости средних квадратов радиусов инерции цепей от степени полимеризации приведены на рис. 4. Видно, что начиная с  $N=10$  наблюдается линейная зависимость, естественная для цепей без объемных эффектов. Явной корреляции размеров макромолекул с их степенью разветвленности (рис. 1) нет. Хорошо известно, что размеры разветвленных полимеров определяются их топологической структурой [3]. Исследуемые полимеры отличаются сложной топологией и содержат не только статистические, но и гребнеобразные разветвления, а также внутримолекулярные циклы, поэтому их размеры должны зависеть от содержания всех трех структурных элементов. Для количественной оценки влияния каждого из них целесообразно перейти к коэффициентам разветвленности  $g = \langle R_p^2 \rangle / \langle R_n^2 \rangle$ .

Зависимости коэффициентов разветвленности цепей от степени полимеризации приведены на рис. 5 (для выбранной решетки  $\langle R_n^2 \rangle = 2/3 N$ ). Видно резкое уменьшение  $g$  по ходу полимеризации, естественно сопровождающее увеличение  $m$ . Сравним данные машинного эксперимента с результатами аналитического расчета для трехфункциональных статистически разветвленных и гребнеобразных полимеров, значения  $g$  для которых даются известными соотношениями [3, 4]

$$g_{cr} = \left\{ \frac{4m}{9\pi} + \left( 1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} \right\}^{-1/2} \quad (1)$$

$$g_{rp} = \frac{N_1 + 3N_2 \left( \frac{r}{r+1} \right)}{N_1 + N_1 N_2 / f} \quad (2)$$

Здесь  $m$  — количество точек разветвления статистически разветвленной цепи,  $N_1$  и  $N_2$  — количество звеньев основной и боковой цепей гребнеоб-

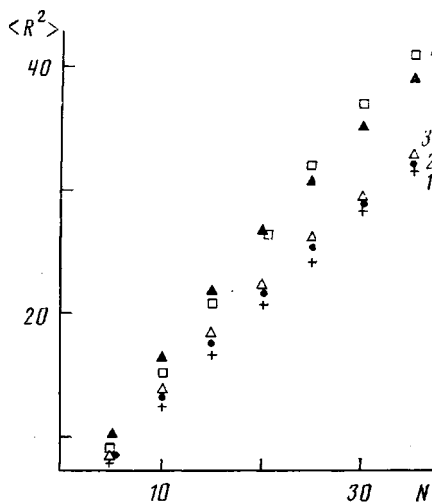


Рис. 4

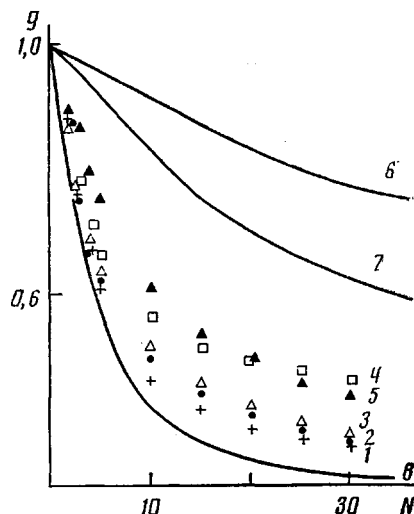


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости средних квадратов радиусов инерции цепей от степени полимеризации. Здесь и на рис. 5  $k_n/k_p=0,001$  (1); 0,03 (2); 0,05 (3); 0,1 (4) и 0,5 (5)

Рис. 5. Зависимости коэффициентов разветвленности цепей от степени полимеризации. Кривые 6, 7 — аналитический расчет по формуле (1), кривая 8 — расчет по формуле (2); кривая 7 построена с учетом поправки на количество циклов

разного полимера соответственно,  $f$  — среднее количество звеньев между двумя ответвлениями основной цепи,  $r=N_s/f$ . Результаты расчета коэффициентов разветвленности по формулам (1)–(2) приведены на рис. 5. Значения  $g_{ст}$  соответствуют  $k_n/k_p=0,05$ . Видно, что падение размеров статистически разветвленных цепей при данном  $m$  (рис. 1) значительно меньше, чем при радикальной полимеризации. Такой результат неудивителен, поскольку соотношение (1) не учитывает наличия гребнеобразных разветвлений и циклических структур.

Аналитические зависимости для  $g$  разветвленных цепей, содержащих также внутримолекулярные циклы, в литературе отсутствуют. В первом приближении можно попытаться оценить влияние циклов на размеры цепей, рассматривая их как дополнительные статистические разветвления, функциональность которых также равна трем. Результаты подобного расчета также приведены на рис. 5. Видно, что при учете циклов расхождение с результатами машинного эксперимента значительно уменьшается. Однако и этот способ дает завышенные значения коэффициентов разветвленности, так как не учитывает гребнеобразный характер самих ветвей. Результат расчета по формуле (2) для строго гребнеобразных цепей, содержащих в каждом звене боковые ветви, длина которых равна одному мономеру, также приведен на рис. 5. В данном случае наблюдается резкое падение коэффициентов разветвленности с ростом степени полимеризации, причем соотношение (2) дает заниженные значения  $g$ .

Итак, существующие соотношения для коэффициентов разветвленности к расчету размеров исследуемых систем неприменимы. Размеры разветвленных полимеров на предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров определяются наличием структурных элементов трех типов — гребнеобразных, статистических разветвлений и внутримолекулярных циклов. Для экспериментального определения параметров топологической структуры столь сложных систем неприменим традиционный подход, основанный на анализе коэффициентов разветвленности, и необходимо привлечение специальных методов [16].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. с. 245.
2. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983, с. 232.
3. Рафигов С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978, с. 327.
4. Candau F., Rempp P., Venoit H. // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 5. P. 627.
5. Холлов А. Р. // *Высокомолек. соед. А*. 1978. Т. 20. № 8. С. 1860.
6. Романцова И. И. // *Высокомолек. соед. А*. 1986. Т. 28. № 3. С. 656.
7. Ельяшевич А. М. Современное состояние теории протекания и перспективы ее использования в теории полимеров в твердой фазе. Черногоровка, 1985. 25 с.
8. *Fractals in Physics*/Ed. by Pietronero L., Tosatti E. Amsterdam, 1986. 476 p.
9. Озол-Калнин В. Г., Кокоревич А. Г., Гравигис Я. А. // *Высокомолек. соед. А*. 1987. Т. 29. № 5. С. 964.
10. *Mannville P., de Seze L.* // *Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena*/Ed. by Della Dora I., Demongeot J., Lacolle B. Berlin, 1981. P. 116.
11. Herrmann H. J., Stauffer D., Landau D. P. // *J. Phys.* A. 1983. V. 16. № 6. P. 122.
12. Vansil R., Herrmann H. J., Stauffer D. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 5. P. 998.
13. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // *Докл. АН СССР*. 1986. Т. 289. № 2. С. 422.
14. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // *Высокомолек. соед. А*. 1987. Т. 29. № 11. С. 2353.
15. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. С. 347.
16. Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М., Романцова И. И. // *Высокомолек. соед. А*. 1987. Т. 29. № 8. С. 1777.
17. Simpson W., Holt T. // *J. Polymer Sci.* 1955. V. 18. P. 355.
18. Matsumoto A., Yokoyama S., Khono T. // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1977. V. 15. № 1. P. 127.
19. Dušek K., Spevaček J. // *Polymer*. 1980. V. 21. № 7. P. 750.
20. Dušek K., Galina H., Mikeš J. // *Polymer Bull.* 1980. V. 3. № 1. P. 19.
21. Soper B., Haward R. N., White E. F. T. // *J. Polymer Sci. A-1*. 1972. V. 10. № 9. P. 2545.
22. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. С. 466.

Институт горючих  
ископаемых

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VI.1987

### TOPOLOGICAL STRUCTURE OF BRANCHED POLYMERS ON PREGEL STAGE OF RADICAL POLYMERIZATION. COMPUTER EXPERIMENT

Romantsova I. I., Pavlova O. V., Kireeva S. M.,  
Sivergin Yu. M.

#### Summary

Pregel stage of radical polymerization of tetrafunctional monomers taking into account the intramolecular cyclization following two mechanisms has been simulated by Monte Carlo method and the topological structure of branched macromolecules has been studied. The parameters of branching depend essentially on conditions of polymerization and on the mechanism of intramolecular cyclization, the intramolecular chain termination affects in the first turn. Dimensions of branched polymers under study are not described by known model relations and depend on structural parameters of three types – comb-like and random branchings and cycles.