

УДК 541.64:542.952

© 1989 И. И. Романцова, О. В. Павлова, С. М. Киреева,
Ю. М. Сивергин

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ. МАШИННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Методом Монте-Карло изучена внутримолекулярная циклизация при радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. Рассмотрены два механизма циклизации — при взаимодействии двух радикалов (обрыв цепи) и радикала с двойной связью (внутримолекулярный рост цепи). Установлена значительная циклизация полимеров на начальной стадии реакции, причем основной вклад дает реакция внутримолекулярного роста. Обнаружен принципиально различный характер зависимости распределения по размерам циклов двух типов от кинетических параметров полимеризации. Показано, что реакция внутримолекулярного роста определяется ближним порядком и ни при каких условиях не может быть исключена. Циклизация по механизму обрыва определяется дальним порядком и может регулироваться путем направленного выбора условий полимеризации.

Сложной проблемой теории образования разветвленных и сетчатых полимеров является учет реакций внутримолекулярной циклизации [1]. При описании таких реакций необходимо исходить из конкретного механизма образования сетки — полимеризационного или поликонденсационного, а также учитывать равновесный или необратимый характер процесса.

Экспериментальными исследованиями установлена незначительная роль внутримолекулярных реакций на предгелевой стадии трехмерной поликонденсации, что позволяет ограничиться рассмотрением только простых циклов (каждое звено входит только в один цикл). На основе таких предположений разработана теория циклизации при равновесной поликонденсации с использованием методов теории поля [2, 3] и теории ветвящихся процессов [4]. Для необратимой поликонденсации аналитическая теория в настоящее время отсутствует.

Принципиально иная ситуация наблюдается для полимеризационных систем, в которых в силу радикального характера реакций значительная циклизация наблюдается уже на начальной стадии [5, 6]. Существенная неравновесность процесса и недостаточность рассмотрения лишь простых циклов требуют последовательного учета конформационной статистики цепей сложной топологической структуры, что в настоящее время аналитическими методами неосуществимо. Поэтому для количественного изучения внутримолекулярных реакций в разветвленной радикальной полимеризации целесообразно использовать метод машинного эксперимента Монте-Карло.

Ранее нами предложена модель радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров с учетом внутримолекулярной циклизации [7, 8]. В отличие от известного машинного эксперимента Стaufера и др. [9–11] для таких же систем в работах [7, 8] последовательно моделируется кинетика образования разветвленных макромолекул с учетом скоростей всех элементарных стадий и реального соотношения кинетических констант. На основе этой модели изучена кинетика предгелевой стадии

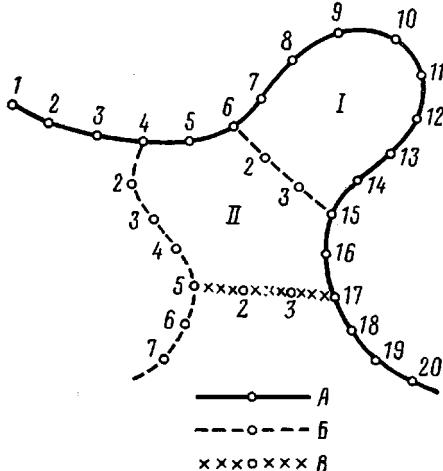


Рис. 1

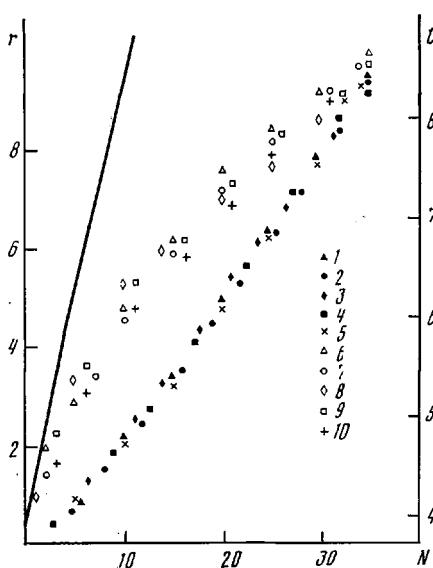


Рис. 2

Рис. 1. Схема определения размеров циклов: 1–20 – номера звеньев; I и II – номера циклов; А, Б, В – первое, второе и третье поколения

Рис. 2. Зависимости среднего числа r (1–5) и средних размеров l_e (6–10) циклов в цепи от степени полимеризации. $k_i/k_p = 0,1$ (1, 6); 0,05 (2, 7); 0,03 (3, 8); 0,01 (4, 9) и 0,001 (5, 10). Сплошная линия – расчет по формуле (1)

полимеризации [8] и рассчитаны параметры разветвленности цепей [12]. Настоящая работа посвящена изучению внутримолекулярных циклических структур.

Реакцию полимеризации моделировали на кубической объемно центрированной решетке. Для учета циклизации мономера самого на себя (экспериментальные исследования [13] свидетельствуют о важности таких реакций) рассматривали мономер, занимающий три звена решетки. Положение свободного мономера и инициатора на решетке не фиксировали. Полимерную цепь строили путем последовательного присоединения мономеров с запретом наложения соседних связей и равной вероятностью всех поворотных изомеров. Объемные эффекты и межмолекулярные реакции не учитывали.

Наряду со стадией роста цепи учитывали инициирование подвешенных двойных связей, а также внутримолекулярную циклизацию по двум механизмам [7] – при взаимодействии двух радикалов (обрыв цепи) или радикала и двойной связи (своеобразный «внутримолекулярный» рост цепи), принадлежащих различным участкам растущей разветвленной макромолекулы. При моделировании использовали три кинетические константы – роста k_p , инициирования k_i и обрыва k_o цепи, соотношение между которыми принимали в соответствии с закономерностями radicalной полимеризации [14]. Путем вариации k_i моделировали изменение условий полимеризации. Кинетическая схема и процедура моделирования подробно описаны в работе [8].

Число циклов в машинном эксперименте определяли по числу стадий внутримолекулярной циклизации, т. е. учитывали только независимые циклы. Задача определения размеров циклов затруднена наличием циклов сложной топологии и неоднозначностью выбора независимых циклов. Для ее решения были введены специальные «топологические координаты» взаимодействующих групп, указывающие как положение каждой из групп на ветви, так и номер поколения, к которому относится данная ветвь. Наличие образовавшихся ранее циклов игнорировали, т. е. растущую цепь условно считали деревом, и размеры циклов определяли как кратчайшее расстояние между двумя точками на дереве. Например, на рис. 1 размер первого цикла равен 12, второго – 20 звеньям (размеры циклов выражали в числе звеньев решетки).

Результаты усредняли по набору $(3-4) \cdot 10^3$ реализаций, при этом относительные ошибки не превышали 5–10%.

Экспериментальное определение содержания циклических структур в разветвленных полимерах представляет большую сложность. Практически единственный способ получения количественных данных основан на применении метода деструкции [15, 16]. Однако этот метод требует специ-

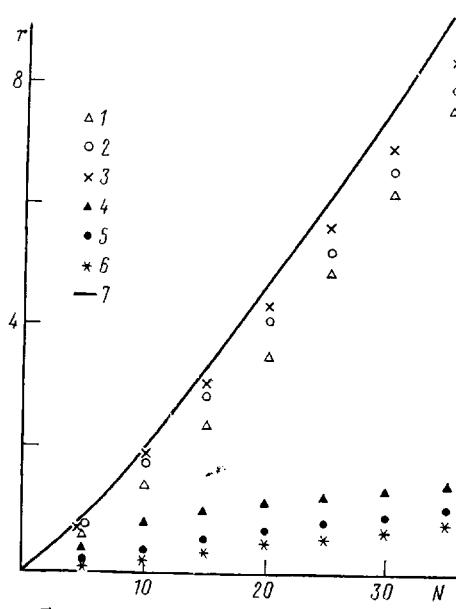


Рис. 3

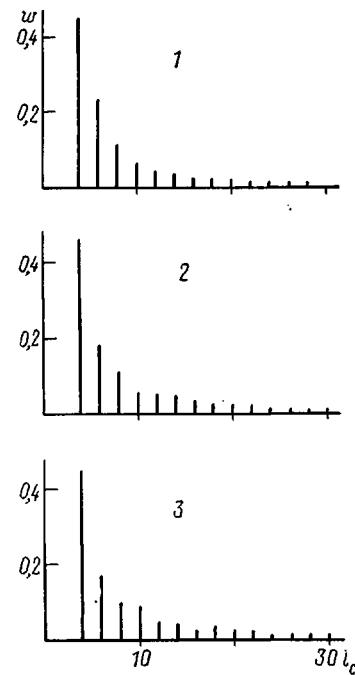


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости среднего числа циклов от степени полимеризации при учете циклизации по механизмам внутримолекулярного роста (1–3), внутримолекулярного обрыва (4–6) и по двум механизмам (7). $k_u/k_p=1,0$ (1, 4); 0,1 (2, 5) и 0,05 (3, 6)

Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам циклов типа внутримолекулярного роста. Здесь и на рис. 6 $k_u/k_p=5,0$ (1); 0,1 (2) и 0,05 (3)

ально подобранных объектов, поэтому возможности его применения весьма ограничены.

Зависимости числа внутримолекулярных циклов от степени полимеризации, полученные в машинном эксперименте, приведены на рис. 2. Видно, что на начальной стадии реакции число циклов весьма велико, что подтверждает значительный вклад циклизации при радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров, установленный при изучении кинетики [8]. В исследованном интервале зависимости практически линейны.

Экспериментальное определение размеров циклов практически невозможно; исключение составляют лишь изолированные циклы. Так, в работе [13] методом ЯМР установлено соотношение числа циклов, образованных при различных способах циклизации мономера самого на себя. Размеры циклов, содержащих несколько мономерных звеньев, таким образом определить не удается. Авторами работы [17] разработан изящный метод разделения линейных и кольцевых макромолекул при хроматографии в критических условиях. В недавней работе [18] найдено распределение по размерам изолированных циклов, образующихся при ступенчатой полимеризации дивинилсилоксанов, методом ГПХ в сочетании с масс-спектрометрией и ЯМР. Экспериментальное определение размеров циклов в разветвленно-циклических полимерах сложной топологии неосуществимо, и для получения таких данных метод Монте-Карло является единственным возможным.

Результаты расчета средних размеров циклов приведены на рис. 2. Видно естественное увеличение длины циклов с ростом степени полимеризации. Необходимо отметить, что в разветвленных макроцепях циклы и ветви не являются независимыми, каждое звено, входящее в цикл, одновременно принадлежит и какой-то из ветвей.

Сравним средние размеры циклов в разветвленных и линейных макромолекулах одинаковой степени полимеризации. Размеры циклов в линей-

ной цепи определяются соотношением

$$l_c = \frac{\sum_{i=2}^{N/2} 2i(N-2i+1)\mathcal{F}(2i)}{\sum_{i=2}^{N/2} (N-2i+1)\mathcal{F}(2i)} \quad (1)$$

Здесь $\mathcal{F}(2i)$ – вероятность образования цикла из $2i$ звеньев. Вероятности циклов разного размера на объемно центрированной решетке взяты из работы [19]. Результаты расчета l_c для линейной цепи приведены на рис. 2. Видно, что разветвленность приводит к существенному уменьшению средних размеров циклов. Такой результат вызван как уменьшением максимальной длины линейного участка цепи, так и тем, что не каждое звено макромолекулы может участвовать в циклизации. Подробнее факторы, определяющие размеры циклов, будут рассмотрены ниже.

Рассмотрим влияние условий полимеризации на число и размеры циклов. Как видно из рис. 2, изменение скорости инициирования почти не сказывается на параметрах циклических структур. Такой результат не совсем понятен, так как ранее была установлена существенная зависимость параметров разветвленности цепей (числа и длии ветвей) от условий полимеризации [12].

Для объяснения наблюдаемых результатов рассмотрим соотношение двух механизмов циклизации. На рис. 3 представлено число циклов при учете каждого из механизмов в отдельности, а также результат для общего случая. Видно, что соотношение двух механизмов зависит от скорости инициирования. При всех k_i основной вклад дает реакция внутримолекулярного роста цепи. Число циклов, образовавшихся по механизму обрыва, возрастает с увеличением k_i , но во всех случаях составляет не более 20% общего количества.

Рассмотрим более подробно реакции внутримолекулярного роста. Гистограммы распределения по размерам таких циклов приведены на рис. 4. Видно, что распределение практически не зависит от кинетики полимеризации. Важно отметить, что во всех случаях наиболее высока вероятность образования четырехзвенных циклов (циклизация мономера самого на себя), т. е. взаимодействия радикала с двойными связями, близлежащими по цепи. Поскольку концентрация двойных связей на макрополицепи достаточно высока [8], реакция внутримолекулярного роста определяется преимущественно ближним порядком. В результате наблюдается независимость размеров циклов от условий полимеризации.

Преимущественное образование циклов малого размера объясняет постоянство доли непрореагировавших двойных связей по ходу полимеризации, установленное при моделировании [8]. Сходный результат обнаружен также при экспериментальном исследовании разветвленных полимеров диаллиловых эфиров изофталевой и себациновой кислот. Оказалось, что степень остаточной некасыщенности постоянна в широком интервале степеней полимеризации [20, 21].

Рассмотрим циклизацию по механизму обрыва цепи. Как видно из рис. 5, в этом случае средние размеры циклов резко возрастают с уменьшением скорости инициирования. Для объяснения различного влияния кинетики полимеризации на размеры циклов двух типов рассмотрим факторы, определяющие характер их распределения по размерам.

В общем случае для решеточной модели цепи распределение зависит от следующих факторов: геометрии решетки, гибкости цепи, топологии разветвленной макромолекулы, концентрации взаимодействующих групп на цепи, расположения взаимодействующих групп на цепи, распределения их по типам и кинетических констант для реакций циклизации разных типов.

Как было показано выше, реакция внутримолекулярного роста опреде-

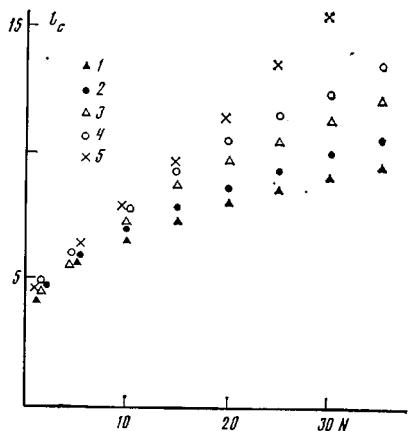


Рис. 5

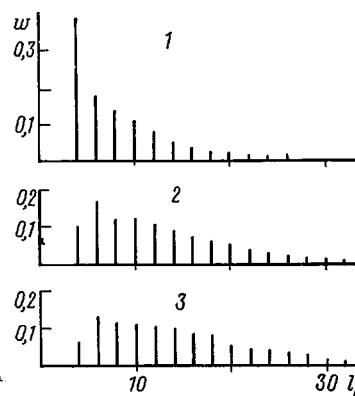


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости средних размеров циклов типа внутримолекулярного обрыва от степени полимеризации. $k_{\text{и}}/k_{\text{р}}=1,0$ (1); 0,5 (2); 0,1 (3); 0,05 (4) и 0,01 (5)

Рис. 6. Гистограммы распределения по размерам циклов типа внутримолекулярного обрыва

ляется практически только первыми двумя факторами. Гистограммы распределения по размерам циклов второго типа приведены на рис. 6. В этом случае характер зависимостей существенно меняется с изменением соотношения кинетических констант. Если при высоких скоростях иницирования наиболее вероятно образование четырехзвенных циклов аналогично рис. 4, то с уменьшением $k_{\text{и}}$ (и степени разветвленности цепи [12]) вероятность их падает и при $k_{\text{и}}/k_{\text{р}}=0,05$ оказывается меньше, чем для циклов размером от 6 до 18 звеньев. Эти результаты согласуются с данными рис. 5.

Рассмотрим причины полученных зависимостей. Поскольку с уменьшением $k_{\text{и}}$ концентрация радикалов в макромолекуле падает [8], то при постоянной степени полимеризации среднее расстояние между ними по цепи возрастает. В результате увеличиваются и средние размеры циклов. Следовательно, циклизация по механизму обрыва определяется кинетикой полимеризации и топологией макромолекулы.

Таким образом, на предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров возможна внутримолекулярная циклизация двух типов. Основной вклад дает реакция внутримолекулярного роста цепи, которая определяется ближним порядком и ни при каких условиях не может быть исключена. Происходит также дополнительная циклизация по механизму обрыва цепи, характеристики которой существенно зависят от кинетики полимеризации и степени разветвленности макромолекул и могут регулироваться путем направленного выбора условий полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. С. 245.
2. Ерухимович И. Я. // Математические методы для исследования полимеров/Под ред. Лифшица И. М., Молчанова А. М. Пушконо, 1982. С. 52.
3. Панюков С. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 5. С. 1795.
4. Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2160.
5. Dušek K., Galina H., Mikeš J. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1. P. 19.
6. Dušek K., Speváček J. // Polymer. 1980. V. 21. № 7. P. 750.
7. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 422.
8. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2353.
9. Herrmann H. J., Stauffer D., Landau D. P. // J. Phys. A. 1983. V. 16. № 6. P. 1221.
10. Bansil R., Herrmann H. J., Stauffer D. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 5. P. 998.
11. Chhabra A., Mattheus-Morgan D., Landau D. P., Herrmann H. J. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 37. P. 4796.

12. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2502.
13. Willey J. // Polymer letters. 1980. V. 18. № 4. P. 307.
14. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. С. 82.
15. Krakovyak M., Ananieva T., Anufrieva E. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 2529.
16. Павлова О. В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 160 с.
17. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
18. Rolando R. J., Macosko C. W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2707.
19. Романцова И. И. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977. 139 с.
20. Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
21. Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М., Романцова И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1777.

Институт горючих
ископаемых

Поступила в редакцию:
13.07.88.

Институт химической физики
АН СССР

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

**FEATURES OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION IN RADICAL
POLYMERIZATION OF TETRAFUNCTIONAL MONOMERS.
COMPUTER EXPERIMENT**

S u m m a r y

Intramolecular cyclization in radical polymerization of tetrafunctional monomers has been studied by Monte Carlo method. Two mechanisms of cyclization are discussed – including the interaction of two radicals (chain termination) and of a radical with the double bond (intramolecular chain propagation). The essential cyclization of polymers on the initial stage of the reaction proceeds with the main contribution of the intramolecular propagation. For these two cases the dependence of the cycles size-distribution on kinetic parameters of polymerization is essentially different. The reaction of the intramolecular chain propagation depends on the nearest order and never can be avoided. The cyclization following the termination mechanism depends on the far order and can be regulated by conditions of polymerization.