

УДК 541(64+127):542.952

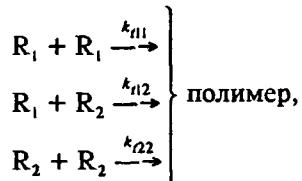
© 1992 г. Г. И. Литвиненко, Е. Б. Брун, В. А. Каминский,
В. А. Иванов

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На основе представлений о диффузионном контроле реакции бимолекулярного обрыва макрорадикалов предложена кинетическая модель радикальной сополимеризации, в которой константа скорости обрыва на начальной стадии представлена в виде суммы вкладов различных диад звеньев взаимодействующих макрорадикалов. Такая зависимость учитывает влияние жесткости цепи на ее подвижность в реакционной смеси. Обсуждена зависимость константы скорости обрыва цепи от конверсии и состава реакционной смеси для глубоких степеней превращения. Показано, что для стадии гель-эффекта задача количественного описания кинетики сополимеризации сводится к аналогичной задаче для гомополимеризации. Дано обобщение на случай многокомпонентной сополимеризации. Предложенный подход позволяет описать кинетику радикальной сополимеризации в широких интервалах конверсий.

Одной из основных задач, возникающих при количественном описании процессов гомогенной блочной сополимеризации, помимо расчета химического состава и микроструктуры сополимера, является расчет скорости процесса. Эта задача естественным образом распадается на две: определение зависимости скорости от состава реакционной смеси и изучение характера изменения скорости с ростом конверсии мономеров (гель-эффект).

Кинетическая схема сополимеризации, как и в случае гомополимеризации, включает в себя основные элементарные стадии — инициирование, рост, бимолекулярный обрыв цепи, а также стадии передачи цепи. Реакции роста и передачи являются химически контролируемыми, кроме, быть может, самых глубоких конверсий, и константы их скорости зависят либо только от типа концевого звена макрорадикала (концевая модель), либо, в некоторых случаях, и от предконцевого звена (предконцевая модель). Что касается константы скорости бимолекулярного обрыва, то в литературе не существует единого подхода к описанию этой реакции в случае сополимеризации. Наибольшее распространение получило представление о зависимости константы обрыва от типа концевого звена реагирующих радикалов [1]. Так, в случае двухкомпонентной сополимеризации по аналогии с реакцией роста рассматриваются три возможные реакции обрыва макрорадикалов R_1 и R_2



где k_{11} и k_{22} — константы реакции обрыва при гомополимеризации мономеров типа 1 и 2 соответственно, k_{12} — константа перекрестного обрыва.

Для такой модели реакций обрыва зависимость скорости сополимеризации $\frac{dP}{dt} = \frac{-d([M_1] + [M_2])}{dt}$ от состава мономерной смеси в предположении о концевой модели реакции роста имеет вид [1, 2]

$$\frac{dP}{dt} = [M]^{v/2} \delta_1 \delta_2 \frac{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2}{(\delta_2^2 r_1^2 x_1^2 + 2\varphi \delta_1 \delta_2 r_1 r_2 x_1 x_2 + \delta_1^2 r_2^2 x_2^2)^{1/2}} \quad (2)$$

Здесь $[M] = [M_1] + [M_2]$ — общая концентрация мономеров; $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$, $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$ — коэффициенты относительной активности; k_{pij} — соответствующие константы скорости роста; $\delta_i = k_{pi}/k_{ui}^{1/2}$, $\varphi = k_{u2}/(k_{u1} k_{u2})^{1/2}$ — так называемый φ -фактор, характеризующий предпочтительность перекрестного обрыва; $x_i = [M_i]/[M]$ — молярная доля i -го мономера в реакционной смеси; $v = 2fk_d[I]$ — скорость инициирования с эффективностью f , в общем случае зависящей от состава мономерной смеси и конверсии. При описании экспериментальных данных по зависимости скорости сополимеризации от состава мономеров с помощью выражения (2) приходилось, как правило, принимать, что фактор φ значительно превышает единицу и, что более существенно, меняется при изменении состава мономерной смеси [1, 3].

Хорошо известно [4], что в процессе радикальной гомополимеризации реакция обрыва является диффузионно-контролируемой с самых малых конверсий мономера. Естественно ожидать этого и для сополимеризации. Действительно, Нортон и Атертоном было установлено [5], что при изменении концентрации растворителя, а следовательно, и вязкости системы η (состав мономерной смеси при этом оставался тем же), начальная скорость сополимеризации изменялась как $\frac{dP}{dt} \sim \eta^{1/2}$, что подтверждает предположение о диффузионном контроле, так как константа диффузионно-контролируемой скорости реакции обрыва обратно пропорциональна вязкости. Более того, при глубоких степенях превращения для сополимеризации характерно проявление гель-эффекта [6] — явления, которое при гомополимеризации однозначно связывается с уменьшением константы реакции обрыва цепи. Таким образом, введение трех различных констант k_{ui} для обрыва радикалов разных типов и фактора φ не имеет физического смысла, поскольку при диффузионном контроле реакции тип концевого звена не должен влиять на ее скорость.

В настоящее время диффузионный характер реакции обрыва практически не оспаривается, тем не менее кинетическая схема реакции обрыва (1) используется до сих пор [6—8], даже при описании скорости сополимеризации при глубоких степенях превращения [6]. Но и среди тех авторов, которые признают диффузионный контроль реакции обрыва, нет единого подхода к описанию скорости этой реакции. Естественно предположить, что в случае диффузионного контроля реакции обрыва константа k_i определяется не типом радикала, а гибкостью обрывающихся цепей, что в первом приближении можно учесть линейной зависимостью k_i от состава сополимера, как это сделано в работе [5]

$$k_i = k_{ui} \pi_1 + k_{au} \pi_2 \quad (3)$$

(π_i — молярная доля звеньев i -го типа в макрорадикале). Выражение для скорости сополимеризации в случае, когда константа обрыва не зависит от типа радикалов, для бинарной сополимеризации в предположении о концевой модели роста имеет вид [1, 4]

$$\frac{dP}{dt} = k_{p11} [M] (v/k_t)^{1/2} \frac{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2}{r_1 x_1 + \gamma r_2 x_2}, \quad (4)$$

где $\gamma = k_{p11}/k_{p22}$ — отношение констант роста при гомополимеризации.

В работе [9] при описании начальной скорости сополимеризации стирола с α -метилстиролом для получения лучшего соответствия с экспериментальными данными вместо линейной зависимости k_t от состава (формула (3)) было предложено использовать квадратичную форму

$$k_t = k_{t1} \pi_1^2 + 2k_{t2} \pi_1 \pi_2 + k_{t3} \pi_2^2, \quad (5)$$

причем для параметра k_{t12} было принято $k_{t12} = (k_{t11} k_{t22})^{1/2}$. Этой зависимостью удалось достаточно хорошо описать начальную скорость для системы стирол — α -метилстирол, однако для системы стирол — MMA экспериментальные данные описываются намного хуже, в том числе и при отношении $k_{t12}/(r_{t11} K_{t22})^{1/2}$, значительно отличающемся от единицы, а попытка описания скорости сополимеризации винилацетата с MMA при температуре 30° с помощью выражений (3) и (5) для k_t вообще не удалась [5].

С помощью выражений (3) и (4) была удовлетворительно описана зависимость начальной скорости от состава мономерной смеси для сополимеризации винилацетата с MMA при 60° [3, 5], однако для большинства других сополимеризующихся систем этого сделать не удалось. В работах [10, 11] авторы при попытке описать зависимость начальная скорость — состав для системы стирол — MMA предположили, что на начальных стадиях сополимеризации константа обрыва определяется сегментальной диффузией, т. е. в конечном счете гибкостью последних 5—10 звеньев цепи. Однако фактически авторы предложили для обрыва предконцевую модель, ограничившись рассмотрением всего двух концевых звеньев макрорадикалов, что привело к необходимости учета 10 различных констант обрыва. На самом деле основной вклад в подвижность активного конца макрорадикала, т. е. в вероятность реакции, вносит достаточно длинный конечный участок цепи, сравнимый с кинетическим сегментом (~10—20 звеньев). При увеличении числа рассматриваемых концевых звеньев возникает необходимость учета огромного числа констант обрыва ($2^n - 1 (2^n + 1)$ для n концевых звеньев в случае бинарной сополимеризации). Однако такая детализация является излишней, поскольку статистические характеристики микроструктуры такого участка цепи практически одинаковы для всех макрорадикалов и совпадают с характеристиками всей цепи, поэтому более обоснованным является использование одной константы обрыва, определяемой средним составом и строением макрорадикала.

В связи с этим возникает необходимость физического обоснования зависимости k_t не только от состава, но и от микроструктуры цепи. В ряде случаев влияние микроструктуры цепи на свойства полимеров можно учесть в предположении о независимости вкладов разных структурных единиц макромолекул [12], причем часто оказывается достаточным ограничиться рассмотрением только диадных последовательностей в сополимере. Например, для определения температуры стеклования статистических сополимеров T_g предложена аддитивная зависимость [13]

$$T_g = \sum_{i,j} T_{ij} p_{ij}, \quad (6)$$

где T_{ij} — температуры стеклования соответствующих аморфных гомополимеров ($i = j$) и чередующихся бинарных сополимеров ($i \neq j$); p_{ij} — вероятности входления в цепь диад звеньев (ij); p_{ij} в рамках концевой модели роста связаны с x_i (молярными долями мономеров в системе) зависимостями [1]

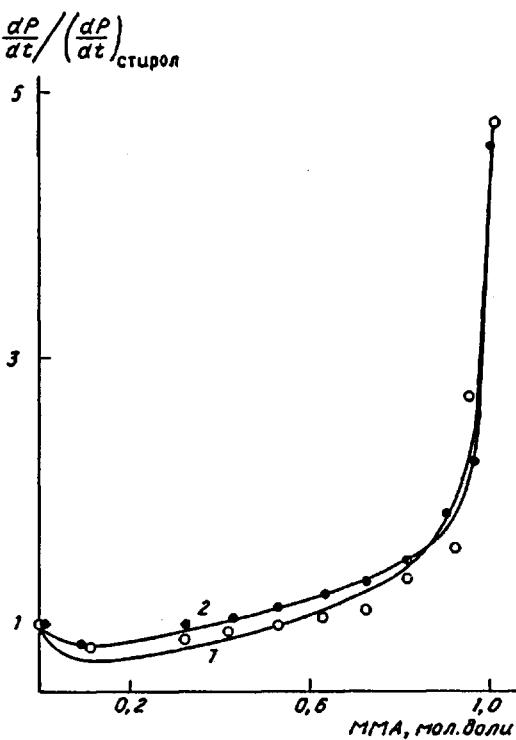


Рис. 1. Зависимость относительной начальной скорости сополимеризации стирола с MMA от состава мономерной смеси при 40° (1) и 50° (2). Точки — эксперимент [11], кривые — расчет k_t по выражению (7) при $k_{t12}/k_{tct} = 8,9; \gamma = 0,29$ (1) и $k_{t12}/k_{tct} = 5,2; \gamma = 0,29$ (2)

$$p_u = \frac{r_1 x_1^2}{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2}, \quad p_{12} = \frac{x_1 x_2}{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2}$$

Естественно и для константы диффузионно-контролируемой реакции обрыва k_t , предположить аналогичное уравнению (6) выражение

$$k_t = k_{t11} p_{11} + 2k_{t12} p_{12} + k_{t22} p_{22}, \quad (7)$$

в котором параметр k_{t12} имеет смысл константы обрыва чередующегося сополимера.

На рис. 1—3 представлены результаты обработки экспериментальных зависимостей начальная скорость — состав с помощью выражений (7) для k_t и (4) для скорости сополимеризации. Поскольку в литературе существует значительный разброс в данных о значениях констант роста гомополимеризации k_{pui} , кроме величины k_{t12} методом наименьших квадратов были определены отношения $\gamma = k_{p11}/k_{p22}$, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные. Значения коэффициентов относительной активности r_1 и r_2 и их зависимости от температуры взяты из работы [11]. Из рисунков видно, что зависимостью k_t в виде выражения (7) можно вполне удовлетворительно описать начальные кривые скорость — состав.

В последние годы появился ряд публикаций [14—17], указывающих на неприменимость концевой модели роста для многих систем, в том числе даже для такой хорошо изученной, как стирол — MMA, для которой данные по зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси хорошо

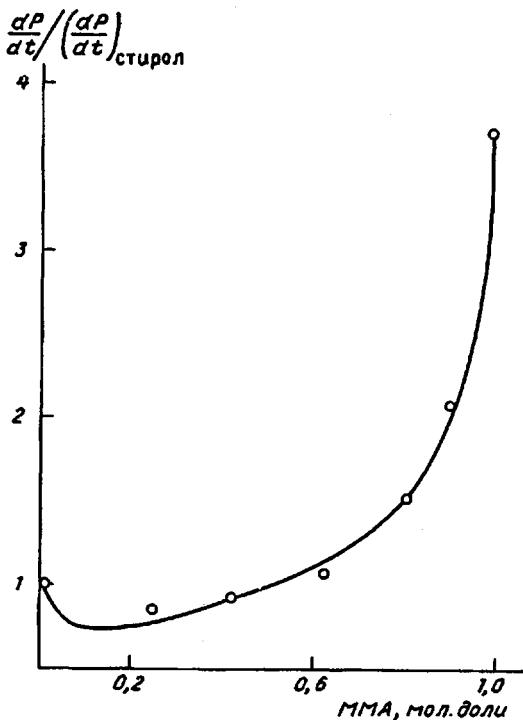


Рис. 2. Зависимость относительной начальной скорости сополимеризации стирола с MMA при 60° от состава мономерной смеси; точки — эксперимент [2], кривая — расчет с использованием для k_t выражения (7) при $k_{n2}/k_{nc} = 8.4$, $\gamma = 0.25$

описываются концевой моделью [1]. Вывод о неприменимости концевой модели роста основывается на экспериментальном определении констант роста методом прерывистого облучения. Для интерпретации своих экспериментальных данных авторы работы [14] предложили использовать частный случай предконцевой модели роста, когда зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси остается той же, что и в концевой модели. Нетрудно показать, что аналогичное утверждение в этом случае может быть сделано и относительно выражений для вероятностей p_r . В работе [14] приведены значения k_t при разных составах мономерной смеси в системе стирол — MMA, непосредственно рассчитанные из экспериментальных данных по скорости сополимеризации и k_p . Результаты описания этих данных с помощью выражений (1), (3), (5) и (7) приведены на рис. 4, из которого видно, что и в таком случае наилучшее соответствие достигается при использовании для k_t формулы (7).

Для окончательного вывода о применимости концевой или предконцевой модели роста для системы стирол — MMA требуются дальнейшие исследования, однако можно утверждать, что в любом случае при описании начальной скорости следует учитывать диффузионный характер реакции смыкания с зависимостью k_t от состава мономеров в виде выражения (7).

Все сказанное выше относилось к начальным стадиям сополимеризации. По мере роста степени превращения мономеров увеличивается вязкость реакционной смеси и становится необходимым учитывать зависимость k_t не только от микроструктуры радикалов, но и от их длины, как это имеет место при глубокой гомополимеризации. Для гомополимеризации влияние

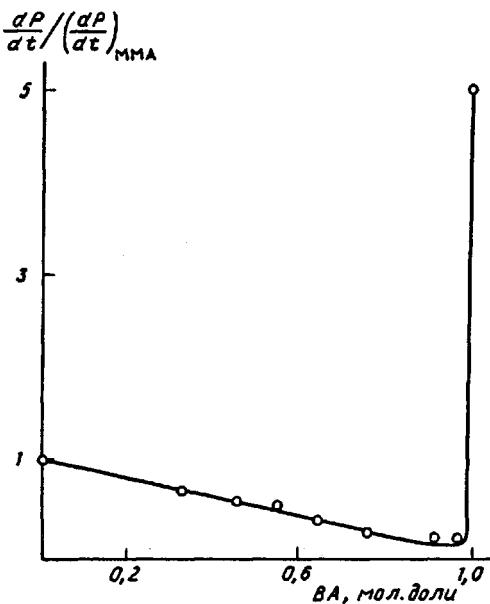


Рис. 3. Зависимость относительной начальной скорости сополимеризации MMA с винилацетатом (ВА) от состава мономерной смеси; точки — эксперимент [3], кривая — расчет при использовании для k_t выражения (7) при $k_{n2}/k_{nt} = 3,0$ и $\gamma = 0,15$

длин l и n реагирующих макрорадикалов на константу обрыва k_t , а через нее на скорость и ММ образующегося полимера рассмотрена в ряде работ [18—21]. Константа обрыва в этих работах представлена в виде аддитивной зависимости от l и n

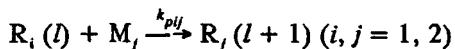
$$k_t(l, n) = k_t^{(0)}(p) \{ \omega(l) + \omega(n) \} / 2, \quad (8)$$

в которой $k_t^{(0)}$ дает зависимость константы обрыва коротких (длины меньше масштаба зацеплений i_e) радикалов от конверсии мономера p , а функции $\omega(l)$ характеризуют уменьшение константы обрыва длинных радикалов по сравнению с короткими. Уменьшение эффективной константы обрыва

$$\bar{k}_t \equiv \sum k_t(l, n) R(l) R(n) / \left(\sum R(l) \right)^2$$

($R(l)$ — концентрация радикалов длины l с ростом конверсии является причиной увеличения скорости полимеризации (гель-эффект).

Применим подход, развитый в работах [19—21], для описания скорости радикальной сополимеризации при глубоких конверсиях. Константа диффузионно-контролируемой реакции обрыва определяется подвижностью обоих радикалов, поэтому и в случае сополимеризации для k_t можно использовать аддитивную зависимость (8). Получим выражения для скорости сополимеризации, распределения растущих цепей по длинам и k_t . Рассмотрим сначала простейший случай сополимеризации — бинарную сополимеризацию в предположении концевой модели роста. В этом случае рост цепей происходит в результате четырех реакций



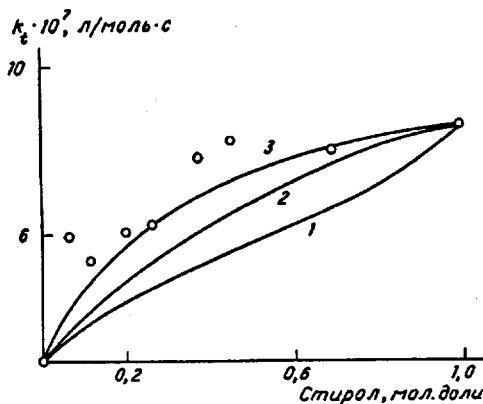
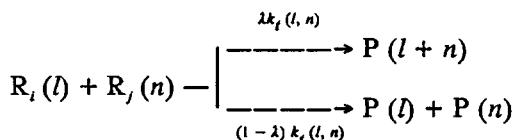


Рис. 4. Зависимость константы скорости обрыва на начальной стадии сополимеризации стирола с ММА; точки — эксперимент [14], кривые — результаты расчета при разных подходах к определению k_t ; 1 — выражение (1); 2 — химический обрыв при $\varphi = 1$; 3 — выражение (7), $k_{t12} = 8,0 \cdot 10^7$ л/моль·с

Обрыв зависит только от длин цепей, но не от типа радикалов



Здесь $P(l)$ — макромолекула длины l , λ — доля реакций рекомбинации в общей скорости обрыва. Отметим, что λ также должна зависеть от состава смеси. Можно показать, что для бинарной сополимеризации λ равна

$$\lambda = \frac{\lambda_{11}r_1^2x_1^2 + 2\lambda_{12}r_1r_2yx_1x_2 + \lambda_{22}r_2^2(yx_1x_2)^2}{(r_1x_1 + yr_2x_2)^2},$$

где λ_{12} — доля реакции рекомбинации при обрыве радикалов разного типа, λ_{ii} — одинакового. Уравнения для концентраций радикалов $R_i(l)$, соответствующие приведенной выше схеме роста и обрыва, имеют в отсутствие передачи цепи вид

$$\begin{aligned} \frac{dR_1(l)}{dt} &= v_1\delta_{l,1} + k_{p11}[M_1][R_1(l-1) - R_1(l)] - k_{p12}[M_2]R_1(l) + \\ &+ k_{p21}[M_1]R_2(l) - a(l)R_1(l) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_2(l)}{dt} &= v_2\delta_{l,2} + k_{p22}[M_2][R_2(l-1) - R_2(l)] - k_{p21}[M_1]R_2(l) + \\ &+ k_{p12}[M_2]R_1(l) - a(l)R_2(l), \end{aligned}$$

где $v_i = k_i R^* [M]_i$, $R^* = \frac{2fk_d[I]}{k_1[M_1] + k_2[M_2]}$ — концентрация первичных радикалов, образующихся при распаде инициатора; $v_1 + v_2 = v$ — скорость инициирования; $a(l) = \sum_n k_t(l, n)(R_1(l) + R_2(n))$.

Обычно даже в условиях сильного гель-эффекта время жизни радикала

много меньше характерного времени процесса, поэтому для концентрации радикала справедливо квазистационарное приближение, т. е. правые части (9) можно приравнять нулю. Кроме того, поскольку за время роста цепи тип радикала на ее конце меняется много раз, для $R_1(l)$ и $R_2(l)$ справедливо

$$k_{p12}R_1(l)[M_2] = k_{p21}R_2(l)[M_1]$$

Далее, так как средняя длина цепи, получаемая в процессе сополимеризации, много больше единицы, ниже используется приближение длинных цепей с заменой суммирования по l интегрированием. В этих предположениях для полной концентрации радикалов длины l $R(l) = R_1(l) + R_2(l)$ из системы (9) получается распределение

$$R(l) = \frac{v}{W} \exp \left(- \int_0^l a(s) ds/w \right), \quad (10)$$

где параметр $w = k_{p11}[M] \frac{r_1x_1^2 + 2x_1x_2 + r_2x_2^2}{r_1x_1 + yr_2x_2}$ имеет смысл средней скорости присоединения звеньев на один растущий радикал (аналог w в гомополимеризации $k_p[M]$).

Выражение (10) незамкнуто относительно $R(l)$, поскольку в $a(s)$ входит интеграл от $R(l)$. Для окончательного определения $R(l)$ воспользуемся аддитивностью $k_t(l, n)$ и тем, что в квазистационарном приближении скорости инициирования и роста равны, т. е.

$$v = \iint k_t(l, n) R(l) R(n) dl dn = k_t^{(0)}(p) R \int R(n) \cdot \omega(n) dn$$

Здесь $R = \int R(l) dl$ — полная концентрация радикалов. Тогда для $a(l)$ получим

$$a(l) = \frac{k_t^{(0)}}{2} \int [\omega(l) + \omega(n)] R(n) dn = v/2R + k_t^{(0)}R\omega(l) \quad (11)$$

и, наконец, для $R(l)$

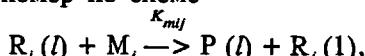
$$R(l) \frac{v}{w} \exp \left(- \frac{Q(l)}{2LF^{1/2}} - F^{1/2}l/2L \right), \quad (10')$$

где введено $F = k_t/k_t^{(0)}$ — фактор гель-эффекта, $Q = \int_0^l \omega(n) dn$, $L = w/(vk_t^{(0)})^{1/2}$ — среднечисленная степень полимеризации при $k_t = k_t^{(0)}$. Проинтегрировав выражение (10') по l с учетом равенства $\int_0^\infty R(l) dl \equiv R \equiv (v/k_t^{(0)}F)^{1/2}$, получим для фактора гель-эффекта F уравнение

$$F^{1/2} \int_0^\infty \exp \left\{ - \frac{Q(l)}{2LF^{1/2}} - \frac{F^{1/2}l}{2L} \right\} dl = L \quad (12)$$

Выражение (12) аналогично уравнению для фактора F , выведенному в работах [18–20] для гомополимеризации, только в случае сополимеризации $k_p[M]$ следует заменить на w . Соответственно и все выводы, сделанные в указанных работах о закономерностях гель-эффекта, будут справедливы и в случае сополимеризации.

Если в системе дополнительно протекают реакции передачи цепи на мономер по схеме



для распределения цепей по длинам вместо выражения (10') легко получить

$$R(l) = \frac{v}{w} (1 + \bar{c}LF^2) \exp \left(-\bar{c}l - \int_0^l a(s) ds/w \right),$$

где \bar{c} — эффективная константа передачи цепи на мономер,

$$\bar{c} = \frac{c_{11}r_1x_1^2 + (c_{12} + c_{21})x_1x_2 + c_{22}r_2x_2^2}{r_1x_1^2 + 2x_1x_2 + r_2x_2^2}$$

$$\text{а } c_{ij} = k_{mij}/k_{pij}$$

Уравнение для фактора гель-эффекта будет в этом случае иметь вид

$$(F^2 + \bar{c}L) \int_0^\infty \exp \left[-\bar{c}l - \frac{Q(l)}{2LF^2} - \frac{lF^2}{L} \right] dl = L,$$

т. е. оно также совпадает с соответствующим уравнением для гомополимеризации [18], но с эффективной константой передачи на мономер, зависящей от состава мономерной смеси.

Перейдем теперь к многокомпонентной сополимеризации. В предположении о концевой модели роста уравнения для распределения цепей по длинам имеют в этом случае вид (ввиду громоздкости выражений передачей на мономер пренебрежем)

$$\begin{aligned} \frac{dR_i}{dt} &= v_i \delta_n - R_i(l) \sum_{j=1}^N k_{pj} [M_j] + \sum_{j=1}^N k_{pj} [M_j] R_j(l-1) - \\ &- a(l) R_i(l) = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

где N — число компонентов сополимеризации. Воспользовавшись принципом квазистационарного состояния, который для многокомпонентной сополимеризации приводит к уравнениям [1]

$$R_i(l) \sum_{j=1}^N k_{pj} [M_j] = [M_i] \sum_{j=1}^N k_{pj} R_j(l),$$

для $R(l)$ из уравнения (13) получим выражение (10'), в котором средняя скорость на один радикал равна $w = [M] \sum_{i,j=1}^N k_{prij} x_i \beta_j$, а коэффициенты $\beta_j = R_j/R$ находятся из решения алгебраической системы уравнений

$$\begin{cases} \beta_i \sum_{j=1}^N k_{pj} x_j = \sum_{i=1}^N k_{pj} x_i \beta_j & (i = 1, \dots, N) \\ \sum_{j=1}^N \beta_j = 1 \end{cases}$$

Решения системы можно представить в виде $\beta_i = \frac{\Delta_i}{\Delta}$, где Δ — определитель матрицы \hat{H}

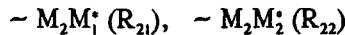
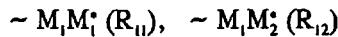
$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & & & \\ -h_{11} & x_1 k_{p21} & & & \\ & & x_1 k_{pN1} & & \\ & & & -h_{N-1,N-1} & x_{N-1} k_{pN,N-1} \end{pmatrix},$$

а Δ_i — определитель модифицированной матрицы \hat{H} , в которой i -й столбец

заменен столбцом $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$, а $h_{ii} = \sum_{j=1}^N k_{pij}x_j - k_{pii}x_i$. Таким образом, и в этом

случае задача сводится к решению уравнения (12), полученному при описании глубокой гомополимеризации.

Наконец, рассмотрим случай бинарной сополимеризации, для которой требуется учитывать влияние на скорость роста предконцевого звена (напомним, что на k_i ни концевое, ни предконцевое звено не влияют, так как обрыв лимитируется диффузией). В этом случае существует четыре различных типа радикалов



и соответственно восемь реакций роста

$$R_{ij} = M_i = \xrightarrow{k_{p_{ij}*}} R_{ji}$$

Аналогично тому, как это было сделано для концевой модели, получим, что распределение цепей по длинам и в данном случае описывается выражением (10'), в котором скорость на один радикал w равна

$$w = k_{p_{III}} [M] \frac{\frac{r'_1 x_1 + x_2}{r'_1} \left(\frac{r_1 x_1 + x_2}{r'_1 x_1 + x_2} r'_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r'_2 x_2^2 \frac{r_2 x_2 + x_1}{r'_2 x_2 + x_1} \right)}{x_1^2 + \frac{x_1 x_2}{r_1 s_1} + \gamma \frac{r'_2 r_2}{r'_1 r_1} \frac{r'_1 x_1 + x_2}{r'_2 x_2 + x_1} \left(1 + \frac{x_1}{r_2 s_2 x_2} \right) x_2^2} \quad (14)$$

Здесь $r_i = k_{p_{II}}/k_{p_{I*}}$, $r'_i = k_{p_{II*}}/k_{p_{I*}}$, $s_i = k_{p_{II}}/k_{p_{I*}}$. В частном случае $r_i = r'_i$, что справедливо при сополимеризации стирола и ММА [14], выражение (14) упрощается

$$w = k_{p_{III}} M \frac{(r_1 x_1 + x_2)(r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2)}{x_1^2 + \frac{x_1 x_2}{r_1 s_1} + \gamma \frac{r_2 x_2}{r_1^2} \frac{r_1^2 x_1 + x_2}{r_2 x_2 + x_1} \left(1 + \frac{x_1}{r_2 s_2 x_2} \right)}$$

Таким образом, задача описания скорости радикальной сополимеризации на стадии гель-эффекта сводится к аналогичной задаче для гомополимеризации, если известна зависимость константы обрыва от состава мономеров, конверсии и длин радикалов. Поскольку константа $k_i^{(0)}$ относится к взаимодействию коротких радикалов, подвижность которых определяется их сегментальной подвижностью, естественно предположить, что выражение (7) останется справедливым для $k_i^{(0)}$ и в области высоких конверсий, причем теперь вероятности p_{ij} в формуле (7) будут являться характеристиками взаимодействующих радикалов. Зависимость параметров $k_{ij}^{(0)}$ от конверсии p так же, как и в случае гомополимеризации, может быть рассчитана по теории свободного объема [22]. Для функций $\omega(l)$, характеризующих уменьшение подвижности радикалов с ростом их длины, по аналогии с гомополимеризацией можно предложить [23]

$$\omega(l) = \begin{cases} 1, & l < i_e \\ (l/i_e)^{-32}, & l > i_e \end{cases}$$

Здесь i_e — масштаб зацеплений, зависящий от свойств как самого макрорадикала, в том числе его состава, так и полимерной матрицы, в которой

происходит движение макрорадикалов (т. е. определяется составом сополимера и его концентрацией в системе). Дать полное описание параметра i_e для сополимеризации в настоящее время не представляется возможным. Если предположить, что i_e зависит в основном от структуры макрорадикала, разумно по аналогии с гомополимеризацией принять следующую зависимость i_e от конверсии p : $i_e = i_e^0/p^n$, где i_e^0 — масштаб зацеплений расплава сополимера того же состава, что и макрорадикал, а показатель n зависит от термодинамических свойств раствора сополимера ($n = 1,25$ для гибких цепей в хорошем растворителе [24] и $n = 2$ для жестких или гауссовых цепей [25]). Для i_e^0 можно предложить аналогичную выражениям (6) и (7) аддитивную формулу

$$i_e^0 = i_{e11}^{(0)} p_{11} + 2i_{e12}^{(0)} p_{12} + i_{e22}^{(0)} p_{22}, \quad (15)$$

где $i_{e11}^{(0)}$ и $i_{e22}^{(0)}$ представляют собой масштабы зацеплений гомополимеров в расплаве, а $i_{e12}^{(0)}$ — масштаб зацеплений чередующегося сополимера. Обработка экспериментальных данных по i_e расплава сополимера стирол — MMA, опубликованных в работе [26], с помощью выражения (15), вполне подтвердила возможность ее использования.

Если, напротив, считать, что основной вклад в i_e вносит полимерная матрица, для i_e^0 можно принять выражение (15), в котором теперь вероятности p_{ij} соответствуют среднему к данной конверсии составу сополимера.

Изложенный выше подход позволяет обобщить результаты, полученные ранее для гомополимеризации [19—21], на случай сополимеризации. Основными из этих результатов являются следующие.

1. Определено условие начала гель-эффекта в зависимости от значения кинетических параметров и физических характеристик реакционной среды.

2. Для сильного автоускорения ($F \ll 1$) получены асимптотические решения для F , показывающие изменение кинетических закономерностей по сравнению с начальной стадией (изменение порядка зависимости скорости и средних ММ от скорости инициирования концентрации полимеров кинетических констант).

3. Показано, что по мере снижения с увеличением конверсии мономера подвижности макрорадикалов и уменьшения константы обрыва повышается роль реакции роста в сближении реагирующих активных звеньев. В предельном случае, когда определяющим в реакции обрыва становится их взаимное «прорастание», константа обрыва перестает зависеть от длин радикалов и представима в виде [27]

$$k_t = k_{tp} = \frac{4\pi}{3} \beta k_p [M] b^3 i_e^{1/2},$$

где b — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи, отнесенное к корню квадратному из общего числа звеньев макрорадикала, β — численный множитель порядка единицы, учитывающий зависимость эффективного радиуса реакции от жесткости цепи. Обобщение этого выражения на случай сополимеризации сводится к замене параметров $k_p[M]$, b и i_e на соответствующие значения для сополимеризации. Учет того обстоятельства, что константа обрыва ограничена снизу предельным значением k_{tp} , позволяет описывать кинетику гомополимеризации в области максимальной скорости, в том числе определять положение и величину максимальной скорости. Для выполнения расчетов с учетом «прорастания» достаточно провести в выражении (8) замену $\omega(l) \rightarrow \tilde{\omega}(l) = (1 - \alpha)\omega(l) + \alpha$, $\alpha = k_{tp}/k_t^0$.

Таким образом, можно ожидать, что предложенный подход позволит описать кинетику радикальной сополимеризации, включая начальную скорость, начало гель-эффекта, стадию автоускорения и область максимальной скорости с переходом к режиму автоторможения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alfrey T., Bohrer J. J., Mark H. Copolymerization. High Polymer Series. V. 8. New York. 1952.
2. Walling C.//J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 6. P. 1930.
3. Burnett G. M., Gersmann H. R./J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 655.
4. Benson S. W., Nort A. M./J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 6. P. 935.
5. Atherton J. N., North A. M./Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. № 10. P. 2049.
6. Sharma D. K., Soane D. S./Nacromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 700.
7. Braun D., Chaudhari D., Crezwinsky W./Macromol. Chem. 1985. B. 186. № 7. S. 1435.
8. Chee K. K./Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 6. P. 1483.
9. Rudin A., Chiang S. S. M./J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2235.
10. Russo S., Munari S./J. Macromol. Sci. A. 1968. V. 2. № 7. P. 1321.
11. Bonta G., Gallo B. M., Russo S./J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. № 2. P. 328.
12. Van Krevelen D. W. Properties of Polymers. 2nd ed. Amsterdam, 1976. 384 p.
13. Vematsu I., Honda K./Reports Progr. Polym. Phys. Jpn. 1965. V. 8. P. 111.
14. Fukuda T., Ma Y.-D., Inagaki H./Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 17, 26.
15. O'Driscoll K. F., Huang J./Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7/8. P. 629.
16. Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., Kremminger P./Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 6. P. 535.
17. Fukuda T., Ma Y.-D., Kubo K., Inagaki H./Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 370.
18. Boots H. M./J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1695.
19. Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П./Докл. АН СССР. 1985. Т 278. № 1. С. 134.
20. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. А./Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
21. Каминский В. А., Брун Е. Б./Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2167.
22. Fujita H., Kishimoto A./J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 393.
23. DeGennes P./J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
24. Klein J./Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 852.
25. Скирда В. Д., Сундуков В. Н., Маклаков А. И., Васильев Г. И./Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1063.
26. Lomellini P., Rossi A. G./Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. P. 1729.
27. Russel G. T., Napper D. H., Gilbert R. G./Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2133.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию
09.12.91

G. I. Litvinenko, Ye. B. Brun, V. A. Kaminskii, V. A. Ivanov

ON KINETICS OF RADICAL COPOLYMERIZATION

Summary

On the base of conceptions about the diffusional control of the bimolecular termination of macroradicals the kinetic model of radical copolymerization is proposed with the rate constant of termination on the initial stage being the sum of contributions of various diads of interacting macroradicals units. Such dependence takes into account the effect of rigidity on its mobility in the reaction mixture. The dependence of the rate constant of chain termination on conversion and composition of the reatction mixture for high conversions is discussed. For the gel-effect stage the problem of quantitative description of kinetics of copolymerization is shown to be reduced to the same problem for homopolymerization. The generalization for the case of multicomponent copolymerization is given. The proposed approach permits to describe the kinetics of radical copolymerization in the wide conversion range.