

УДК 541.64:542.952

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ИНИФЕРТЕРОВ

© 1993 г. С. И. Кучанов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 20.04.92 г.

Впервые выведены уравнения инифертерной сополимеризации, позволяющие рассчитывать изменение со временем как конверсии мономеров, так и различных статистических характеристик образующихся продуктов. Показано, что состав мономерной смеси, мгновенный и средний составы сополимера, а также доли диад, триад и других k -ад в его молекулах задаются при любых конверсиях теми же выражениями, как и в теории обычной сополимеризации. Однако кинетика процессов с участием инифертеров и молекулярная неоднородность образующихся сополимеров описываются отличными от традиционных уравнениями, которые приведены как в общем, так и в упрощенном виде.

ВВЕДЕНИЕ

Замена традиционных инициаторов радикальной полимеризации (перекисей, азосоединений и т.д.) на инифертеры приводит к ряду принципиальных отличий в кинетике процесса и характере изменения в ходе его молекулярно-массового распределения образующихся продуктов. Некоторые из таких отличий инифертерной гомополимеризации от традиционной были обнаружены еще в ранних работах [1 - 3]. Проводимые в последние годы в Московском университете детальные исследования механизма и кинетики данного процесса позволили построить его количественную теорию и дать достаточно убедительное ее экспериментальное обоснование [4 - 7]. В настоящей работе предлагается обобщение этой теории на процессы совместной полимеризации нескольких мономеров.

При инифертерном механизме полимеризации кинетические цепи обрываются в результате рекомбинации полимерного радикала R с неактивным первичным B . Образовавшаяся в этом элементарном акте лабильная связь может по истечении некоторого времени распасться, а макромолекула вновь превращается в макрорадикал R , способный к дальнейшему росту до момента рекомбинации его с B . В результате такого последовательного чередования "живого" и "мертвого" состояний полимерной цепи происходит ее ступенчатый рост в ходе полимеризации. Каждая из этих ступенек имеет длину элементарной цепи (ЭЦ) и формируется за время (обычно порядка нескольких секунд), ничтожное по сравнению со временем синтеза. За такой короткий промежуток времени концентрации мономеров в реакционной системе, естественно, не успевают изме-

ниться, так что формирование каждой ЭЦ происходит фактически в неизменных условиях.

Если размер ЭЦ совпадает со степенью полимеризации макромолекулы, то имеем обычную радикальную сополимеризацию под действием традиционного инициатора. Обратный предельный случай, когда ЭЦ состоит не более чем из одного мономерного звена, соответствует анионной безобразивной сополимеризации. В первом из двух процессов композиционная неоднородность продуктов возрастает с конверсией, в то время как во втором — убывает. Какая из этих тенденций преувеличивает в ходе инифертерной сополимеризации, занимающей промежуточное положение между указанными крайними случаями, зависит от кинетических и стехиометрических параметров данного процесса.

Уиттмер с соавторами [8, 9] отметили, что макромолекулы, образующиеся по механизму "живой" анионной сополимеризации, обладают так называемой химической неоднородностью второго типа. Под этим термином авторы работ [8, 9] предложили понимать внутримолекулярную неоднородность по составу вдоль полимерной цепи, связанную с тем, что различные ее участки росли при разном составе мономерной смеси в реакционной системе. Количественно описать такую неоднородность можно, определив вероятности $P(k, \bar{M}_\alpha)$, обнаружить мономерное звено \bar{M}_α типа α ($\alpha = 1, 2, \dots, m$) на расстоянии k звеньев от начала полимерной цепи. При традиционной радикальной сополимеризации эти вероятности обычно достаточно быстро (при $k \leq 10$) выходят с ростом k на постоянные значения π_α , равные компонентам вектора π мгновенного состава сополимера. В случаях инифертерной или "живой" анионной сополимеризации вероятности $P(k, \bar{M}_\alpha)$

имеют качественно иное поведение, меняясь при возрастании k без запределивания вдоль всей макромолекулы. Причиной этого служит соизмеримость в последних двух процессах времени формирования полимерной цепи (ПЦ) и времени синтеза, в то время как в процессе радикальной сополимеризации с участием традиционных инициаторов первое из этих характерных времен значительно (обычно на несколько порядков) меньше второго.

ОБОВЩЕННЫЙ ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ

В предлагаемой в настоящей работе общей теории инифертерной сополимеризации как полимерные, так и элементарные цепи отличаются по типам $\{ij\}$ в зависимости от типов i и j радикалов R_i и R_j , к которым присоединились соответственно первое звено цепи и неактивный радикал В. Тип радикала R_i в рамках принятой нами традиционной модели Майо–Льюса реакций роста цепи [10] определяется как обычно типом его концевого мономерного звена. ПЦ и ЭЦ каждого из типов $\{ij\}$ различаются между собой по значениям композиционного вектора I , компоненты которого $I_1, I_2, \dots, I_\alpha, \dots, I_m$ равны числам мономерных звеньев $\bar{M}_1, \bar{M}_2, \dots, \bar{M}_\alpha, \dots, \bar{M}_m$ в данной цепи.

В случае инифертерной гомополимеризации, при которой все цепи одного типа, и вектор I имеет единственную компоненту I , для расчета распределения $f_M(l; t)$ по l макромолекул, образовавшихся в системе к моменту времени t , было предложено в рамках идеальной модели использовать принцип суперпозиции [11]. Его идея состоит в том, чтобы найти производящую функцию $U(x; t)$ распределения в момент t молекул по числу в них ЭЦ и подставить в нее вместо аргумента x производящую функцию $g(s)$ усредненного по t' распределения $\phi(l; t')$ по числу звеньев l ЭЦ, образующихся в моменты $0 < t' < t$.

При описании продуктов инифертерной сополимеризации также оказывается возможным исходить из принципа суперпозиции, однако сформулированного в более общем по сравнению с предложенным ранее [11] виде. Роль $\phi(l; t')$ теперь будет играть условное распределение $\Phi_{ij}(l; t')$ вероятности того, что сформировавшаяся в момент t' ЭЦ типа $\{ij\}$ при фиксированном i будет иметь заданное значение композиционного вектора I . Производящая функция $g_{ij}(s; t')$ этого распределения

$$\begin{aligned} g_{ij}(s; t') &\equiv \sum_l \Phi_{ij}(l; t') \prod_{\alpha=1}^m s_\alpha^{I_\alpha} = \\ &= \{\mathbf{E} - \tilde{\mathbf{Q}}(s; t')\}_{ij}^{-1} v_{j0} \end{aligned} \quad (1)$$

находится элементарно [12], поскольку распределение звеньев в любой ЭЦ подчиняется марковской статистике. Элементы v_{ij} матрицы $\tilde{\mathbf{Q}}(s; t')$ переходных вероятностей между невозратными состояниями i и j (отвечающими соседним мономерным звеньям \bar{M}_i и \bar{M}_j), как и вероятности v_{j0} перехода из этих состояний в поглощающее состояние (соответствующее концевому звену), известным образом [12]

$$\begin{aligned} v_{ij} &= \frac{a_{ij}x_j}{\sigma_i}, \quad v_{j0} = \frac{T_j}{\sigma_i}; \\ \sigma_i &\equiv \sum_{j=1}^m a_{ij}x_j + T_i, \quad T_i = \frac{k_{ib}B}{k_{ii}M}, \end{aligned} \quad (2)$$

зависят от кинетических параметров и стехиометрии реакционной системы в момент t' формирования рассматриваемой ЭЦ. Такими параметрами являются константы сополимеризации $r_{ij} \equiv 1/a_{ij} = k_{ii}/k_{ij}$ всех пар мономеров, а также отношения k_{ib}/k_{ii} констант скоростей реакций присоединения к полимерному радикалу R_i первичного радикала В и мономера M_i . Стехиометрия характеризуется составом мономерной смеси $x_i = M_i/M$ и суммарной концентрацией M мономеров. В формуле (1) матрица $\mathbf{Q}(s; t')$ имеет элементы $s_i v_{ij}$, а \mathbf{E} – единичная матрица.

Для применения принципа суперпозиции в случае инифертерной сополимеризации ПЦ следует различать не просто по числу ЭЦ (как при гомополимеризации), но также учитывать их типы $\{ab\}$ и моменты t' образования. Такое усложнение приводит к тому, что вместо производящей функции $U(x, t)$ возникает производящий функционал $U_{ij}([x(t')]; t)$ распределения ПЦ типа $\{ij\}$ по количеству ЭЦ, помеченных тройкой чисел $\{ab\}$ и t' . Зная этот функционал, зависящий от m^2 произвольных функций $x_{ab}(t')$ ($a, b = 1, \dots, m$), которые естественно рассматривать как элементы матрицы $\mathbf{x}(t')$, можно, исходя из принципа суперпозиции, получить производящую функцию $G_j(s; t)$ совместного распределения концентраций $c_j(I, t)$ макромолекул по числам в них звеньев всех типов

$$\begin{aligned} G_j(s; t) &\equiv \sum_l c_j(l; t) \prod_{\alpha=1}^m s_\alpha^{I_\alpha} = \\ &= \prod_{i=1}^m U_{ij}([g(s, t')]; t), \end{aligned} \quad (3)$$

где Π – суммарная концентрация всех макромолекул.

В рассматриваемой модели инифертерной сополимеризации применение принципа суперпозиции приводит к простой системе уравнений для $G_j(s; t)$

$$\frac{dG_j}{dt} = k'_d I \sum_{i=1}^m v_i s_i g_{ij} + \sum_{i=1}^m k_{di} G_i (g_{ij} - \delta_{ij}), \quad (4)$$

где δ_{ij} – дельта-символ Кронекера, k_{di} и k'_d – константы скорости реакции распада лабильных связей в молекулах соответственно полимерных инициаторов с концевым звеном $\sim M_\alpha B$ и инифертере $A B$, чья текущая и начальная концентрации обозначены I и I^0 . Вероятность v_i того, что тип произвольной ПЦ начинается с индекса i , зависит помимо состава мономерной смеси в момент акта инициирования также от относительных активностей присоединения к первичному радикалу мономеров разных типов.

При отсутствии реинициирования (все $k_{di} = 0$) система (5) сводится к виду, известному в теории обычной сополимеризации [12, с. 253]. При $k_{di} \neq 0$ аналитическое решение в явном виде уравнения (4) допускают лишь в области начальных конверсий p , когда матрицу g можно считать не зависящей от времени. Это решение

$$G_j(s, t) = I^0 e^{-t} \sum_{r=1}^m \left(\sum_{ik} v_i s_i g_{ik} q_k \right) \tilde{q}_j^r \lambda_r^{-1} \times (e^{\lambda_r t} - 1) \quad (5)$$

выражается через компоненты q_k^r и \tilde{q}_j^r правых и левых собственных векторов q' и \tilde{q}' , отвечающих собственным значениям λ_r матрицы с элементами $k_i g_{ij} + (1 - k_i) \delta_{ij}$, где $k_i \equiv k_{di} / k'_d$. Поскольку эта матрица при $s = 1$ имеет главное собственное значение $\lambda_1 = 1$, после распада исходного инифертера (когда $t \equiv k'_d t \gg 1$ и $P = I^0$) распределение P_j/P по типам j лабильных концевых групп $\sim M_\alpha B$ молекул макроинициатора перестает зависеть от времени и становится, согласно выражению (5), равным $\tilde{q}_j^1 = G_j(1; \infty) / I^0$.

Для описания инифертерной сополимеризации в области средних и глубоких конверсий систему уравнений (4) следует дополнить кинетическими уравнениями для концентраций мономеров M_α (или мономерных звеньев $\bar{M}_\alpha = M_\alpha^0 - M_\alpha$) и инифертера I , а также для первичных B и полимерных R_i радикалов. Соответствующие уравнения, приведенные в Приложениях I и II, совместно с выражениями (1) и (2) и (4) составляют замкнутую систему, решение которой позволяет количественно описывать как кинетику инифертерной сополимеризации, так и конверсионное изменение статистических характеристик образующихся продуктов. Использование этой системы уравнений в ее полном виде целесообразно, однако, только для расчетов процессов с достаточно высокой концентрацией инифертера, когда средняя длина ЭЦ \bar{l} не превышает десятка звеньев. Именно такой порядок величи-

ны обычно имеет характерная длина \bar{l}^* , на которой реализации цепи Маркова, описывающей распределение звеньев в сополимере, “забывают” свое начальное состояние. В случае $\bar{l} \gg \bar{l}^*$, который рассматривается дальше, уравнения инифертерной сополимеризации существенно упрощаются.

ДЛИННОЦЕПНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

При средней длине ЭЦ, достаточной для выполнения условия статистической стационарности $\bar{l} \gg \bar{l}^*$, элементы матрицы H , определяющие статистические моменты (выражения (П. I. 13), (П. I. 14)), перестают зависеть от первого индекса. Действительно, используя малость величин T_i (2), в главном приближении теории возмущений для элементов матрицы H получается выражение

$$l_{ij} = \frac{\pi_j}{\lambda_1}; \quad \lambda_1 = \sum_{j=1}^m \pi_j v_{j0}, \quad v_{j0} = \frac{T_j}{\sigma_j}, \quad (6)$$

$$v_{ij} = \frac{a_{ij} x_j}{\sigma_j}, \quad \sigma_j = \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j,$$

где λ_1 – главное собственное значение матрицы $E - \bar{Q}$, а π_j – компоненты стационарного вектора π матрицы $\bar{Q}(1; t)$ с элементами v_{ij} , задаваемыми формулами (6). Вследствие идентичности последних формулам обычной сополимеризации можно сделать заключение о том, что полученные теоретические выражения для мгновенного состава сополимера $\pi(x)$ остаются справедливыми и при инифертерном механизме сополимеризации. Такой же вывод касается уравнений, описывающих изменение с конверсией состава мономерной смеси $x(p)$ и среднего состава сополимера, а также мгновенных и средних значений долей диад, триад и других k -ад.

Из теории цепей Маркова следует, что в рассматриваемом приближении величина λ_1 равна обратной средней длине \bar{l} реализаций этой цепи до попадания в поглощающее состояние. С учетом этого обстоятельства и формул (6) выражения (П. I. 13), (П. I. 14) примут вид

$$\mu^{ij} = \bar{l} \pi_j v_{j0}, \quad \mu_\alpha^{ij} = \bar{l}^2 \pi_\alpha \pi_j v_{j0}, \quad (7)$$

$$\mu_\alpha^i = \bar{l} \pi_\alpha, \quad \mu_{\alpha\beta}^i = 2 \bar{l}^2 \pi_\alpha \pi_\beta.$$

Уравнения (П. I. 8) расхода мономеров сводятся к следующим:

$$\frac{d\bar{M}_\alpha}{dt} = I \bar{l} \pi_\alpha, \quad \frac{d\bar{M}}{dt} = I \bar{l}, \quad (8)$$

где I – скорость инициирования ЭЦ с концентрацией N , равная, согласно уравнению (П. II. 1), скорости их обрыва

$$I \equiv k' d I + \sum_{i=1}^m k_{di} \Pi_i = \sum_{i=1}^m k_{iB} R_i B = \frac{dN}{dt}. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следуют кинетические выражения

$$\pi_\alpha = \frac{d\bar{M}_\alpha}{d\bar{M}}, \quad (\bar{l} = \frac{d\bar{M}}{dN}), \quad (10)$$

для мгновенных значений состава сополимера и среднестатистической длины ЭЦ.

В рамках длинноцепного приближения компоненты композиционного вектора можно рассматривать как непрерывные переменные, так что суммирование в формулах (1) и (3) для производящих функций заменится на интегрирование. В этом же приближении первая из них может быть представлена в виде

$$g_{ij}(\mathbf{h}; t) = \beta_j(t) g(\mathbf{h}; t), \quad (11)$$

где β_j – доля молекул макроинициатора с концевым звеном типа $\bar{M}_j B$

$$\beta_j(t) = \frac{k_{jB} R_j B}{\sum_{i=1}^m k_{iB} R_i B} = \frac{\frac{k_{jB} \pi_j}{k_{jj} \sigma_j}}{\sum_{i=1}^m \frac{k_{iB} \pi_i}{k_{ii} \sigma_i}}, \quad (12)$$

а g – производящая функция распределения $\phi(l; t)$ ЭЦ, которые образуются в момент t

$$g(\mathbf{h}; t) \equiv \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \phi(l; t) \exp \left(- \sum_{\alpha=1}^m h_\alpha l_\alpha \right) \times \times dl_1 \dots dl_m = \left(1 + \bar{l} \sum_{\alpha=1}^m h_\alpha \pi_\alpha \right)^{-1}. \quad (13)$$

Основное уравнение (4) для производящей функции G_j с учетом выражений (11) – (13) существенно упрощается

$$\frac{dG_j}{dt} = \left(k' d I + \sum_{i=1}^m k_{di} G_i \right) g \beta_j - k_{dj} G_j. \quad (14)$$

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Естественное обобщение предложенной ранее [4, 11] кинетической схемы инифертерной гомополимеризации на случай сополимеризации поз-

воляет (см. Приложение II) получить выражение для скорости этого процесса

$$W = - \frac{dM}{dt} = \frac{d\bar{M}}{dt} = \frac{I^{1/2} M}{\delta}, \quad (15)$$

$$\delta^2 \equiv \left(\sum_{i=1}^m \frac{k_{iB}^0 \pi_i}{k_{ii} \sigma_i} \right) \left(\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{k_{ij}^0 \pi_i \pi_j}{k_{BB}^0 k_{ii} k_{jj} \sigma_i \sigma_j} \right)^{1/2},$$

записанное в виде, аналогичном известному в теории обычной сополимеризации [12, с. 251, 255]. Отличие заключается в выражении для фактора δ , который при инифертерном механизме сополимеризации зависит, согласно уравнению (15), от констант скоростей реакции обрыва цепи с участием не только полимерных, но и первичных радикалов B . Поскольку их квазистационарная концентрация определяется всеми указанными константами, скорость сополимеризации (15) содержит помимо k_{iB}^0 также k_{ij}^0 и k_{BB}^0 , несмотря на то, что подавляющая часть актов гибели полимерных радикалов приходится на их рекомбинацию с радикалами B . В частном случае $m = 1$ формула (15) естественно сводится к полученному ранее [4, 11] выражению для скорости инифертерной гомополимеризации.

Входящая в выражение (15) скорость инициирования ЭЦ I (уравнение (9)) изменяется в ходе процесса вследствие зависимости от времени концентрации инифертера $I = I^0 \exp(-k'_d t)$ и макроинициаторов различных типов Π_i в соответствии с уравнениями

$$\frac{d\Pi_j}{dt} = \left(k' d I + \sum_{i=1}^m k_{di} \Pi_i \right) \beta_j - k_{dj} \Pi_j, \quad (16)$$

получающимися из выражения (П.1.4) с учетом формулы (7) либо непосредственно из уравнения (14) при $\mathbf{h} = 0$. В то время как при гомополимеризации после распада инифертера скорость инициирования выходит на постоянное значение, в случае сополимеризации за счет фактора β_j (12) она продолжает меняться в ходе процесса по мере изменения состава x мономерной смеси.

Итак, уравнения (16) совместно с

$$\frac{dp}{dt} = \frac{I^{1/2} (1-p)}{\delta}; \quad (1-p) \frac{dx_i}{dp} = x_i - \pi_i(x), \quad (17)$$

$$x_i(0) = x_i^0,$$

а также выражениями (9), (12) и (15) для I и δ составляют замкнутую систему уравнений относительно переменных p , x_i , Π_i , решение которой определяет зависимость этих величин от времени t при заданных параметрах системы. К последним относятся состав x^0 исходной мономерной смеси, относительные активности $r_{ij} = 1/a_{ij}$ всех мономерных пар $M_i + M_j$, константы скоростей элементарных реакций реинициирования k_{di} , роста k_{ii}

и обрыва k_{ij}^{ob} , k_{ib}^{ob} , k_{bb}^{ob} ЭЦ, а также константа k'_d скорости распада инициатора. Задача расчета кинетической кривой $p(t)$ существенно упростится, если воспользоваться разработанной ранее [13] диалоговой компьютерной системой "Сополимеризация", позволяющей, в частности, находить при заданных параметрах x^0 и r_{ij} решение $x(p)$ системы (17) для совместной полимеризации до $t = 5$ включительно мономеров. Зная такое решение, легко построить зависимости от конверсии функций δ (15) и β_j (12), входящих в кинетические уравнения (16) и (17).

Их явное решение можно найти в случае азеотропной сополимеризации, при которой составы мономерной смеси x и сополимера π не меняются с конверсией, оставаясь равными. В этом случае δ и β_j являются константами, что позволяет записать решение кинетических уравнений в аналитическом виде

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{1}{\delta} \int_0^t I^{1/2} dt'\right), \quad (18)$$

где зависимость скорости инициирования от безразмерного времени $\tau = k'_d t$ определяется выражением

$$I = (k'_d I^0) \left\{ e^{-\tau} + \sum_{r=1}^m \left(\sum_{i=1}^m \beta_i q_i^r \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\sum_{j=1}^m k_j \tilde{q}_j^r \right) \lambda_r^{-1} [e^{(\lambda_r - 1)\tau} - e^{-\tau}] \right\}. \quad (19)$$

Здесь q_i^r и \tilde{q}_j^r компоненты собственных векторов q^r и \tilde{q}^r , отвечающих собственным значениям λ_r матрицы с элементами $k_i \beta_j + (1 - k_i) \delta_{ij}$. При $\tau \rightarrow \infty$ в сумме по r (19) остается отличным от нуля лишь первый член, соответствующий главному собственному числу $\lambda_1 = 1$. Это означает, что по истечении времени, заметно превышающего период полураспада инициатора, скорость инициирования I (уравнение (19)), а следовательно, и приведенная скорость сополимеризации $w = W/M$ (выражение (15)), выходят на постоянные значения I_s и w_s

$$I_s = k'_d I^0 \sum_{j=1}^m k_j \tilde{q}_j^1 = \frac{k'_d I^0}{\sum_{j=1}^m \beta_j}, \quad w_s = \frac{I_s^{1/2}}{\delta}. \quad (20)$$

При этом кинетическая кривая (формула (18)) будет описываться экспоненциальным законом, причем наклон прямолинейной зависимости $[-\ln(1-p)]$ от времени t будет равен w_s (20).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ

Не менее существенно чем кинетическими закономерностями инициаторная сополимеризация отличается от традиционной характером изменения с конверсией распределения макромолекул по содержанию в них звеньев разных типов. Ширину этого распределения концентраций c (I, t) можно характеризовать величинами

$$K_{\alpha\beta} = (\bar{M}_{\alpha\beta} - \bar{M}_\alpha \bar{M}_\beta) / \bar{M}_\alpha \bar{M}_\beta, \quad (21)$$

пропорциональными элементам его корреляционной матрицы. Они обращаются в нуль в случае монодисперсного по I распределения c (I, t), поэтому их абсолютные величины могут служить количественной мерой степени молекулярной неоднородности сополимеров, так же как коэффициент полидисперсности K обычно характеризует неоднородность гомополимеров по их молекулярной массе. Входящие в формулу (21) средние концентрации \bar{M}_α звеньев типа α при известном решении $x(p)$ уравнений (17) эволюции состава мономерной смеси элементарно находятся из стехиометрического соотношения $\bar{M}_\alpha = M^0 [x_\alpha^0 - (1 - p)x_\alpha]$. Статистические моменты второго порядка $\bar{M}_{\alpha\beta}$ (П. I. 3) в формуле (21) можно найти из решения системы уравнений

$$\frac{d\bar{M}_\alpha^i}{dt} = \left(I \bar{l} \pi_\alpha + \sum_{j=1}^m k_{dj} M_\alpha^j \right) \beta_i - k_{di} M_\alpha^i, \quad (22)$$

$$\frac{d\bar{M}_{\alpha\beta}}{dt} = 2 I \bar{l}^2 \pi_\alpha \pi_\beta + \bar{l} \sum_{i=1}^m k_{di} (\pi_\beta \bar{M}_\alpha^i + \pi_\alpha \bar{M}_\beta^i), \quad (23)$$

которые получаются либо из выражений (П. I. 9), (П. I. 5) после подстановки в них величин (7) и отбрасывания малых членов, либо в результате почленного дифференцирования один и два раза основного уравнения (14) с последующим переходом к пределу $h_\alpha \rightarrow 0$. При интегрировании системы (22), (23) следует воспользоваться зависимостями от времени входящих в нее коэффициентов π_α , I , β_i , $\bar{l} = w/I$ (10), найденными в ходе расчетов кинетики сополимеризации исходя из решения уравнений предыдущего раздела.

Описание молекулярной неоднородности в терминах $\bar{M}_{\alpha\beta}$ имеет то преимущество, что именно эти ее характеристики входят в выражения для спинодали [14], знание положения которой имеет важное значение при прогнозировании фазового разделения в ходе синтеза. Использование инициаторов может, как это было показано в работе [15], позволить избежать такого разделения при сополимеризации в условиях, когда ее продукты в присутствии традиционных инициаторов представляют собой непрозрачные гетерофазные образцы. Предложенная выше теория открывает принципиальную возможность прогнозировать на количественном уровне условия проведения

инифертерной сополимеризации, необходимые для получения гомофазных продуктов.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность академику В.А. Кабанову и своим коллегам по работе, с которыми он обсуждал проблемы инифертерной полимеризации.

ПРИЛОЖЕНИЕ I. МЕТОД МОМЕНТОВ

Идея метода моментов [12, с. 221], используемого при описании макромолекулярных реакций, состоит в том, чтобы, минуя непосредственное нахождение молекулярных распределений, получить замкнутую систему уравнений для их статистических моментов. Поскольку последние выражаются через значения производящей функции и ее производных в точке $s = 1$

$$\Pi_j \equiv \sum_i c_j(\mathbf{l}; t) = G_j(\mathbf{l}; t), \quad \Pi \equiv \sum_{j=1}^m \Pi_j, \quad (\text{П.И.1})$$

$$\bar{M}_\alpha^i \equiv \sum_i l_\alpha c_j(\mathbf{l}; t) = \frac{\partial G_j}{\partial s_\alpha} \Big|_{s=1}, \quad \bar{M}_\alpha \equiv \sum_{j=1}^m \bar{M}_\alpha^i, \quad (\text{П.И.2})$$

$$\bar{M}_{\alpha\beta}^i \equiv \sum_i l_\alpha l_\beta c_j(\mathbf{l}; t) = \frac{\partial}{\partial s_\beta} s_\alpha \frac{\partial G_j}{\partial s_\alpha} \Big|_{s=1}, \quad (\text{П.И.3})$$

$$\bar{M}_{\alpha\beta} \equiv \sum_{j=1}^m \bar{M}_{\alpha\beta}^i,$$

то, дифференцируя почленно уравнения (4) по компонентам вектора \mathbf{s} и полагая затем $s = 1$ для статистических моментов (П.И.1 - П.И.3), получим следующую систему уравнений:

$$\frac{d\Pi_j}{dt} = \sum_{i=1}^m \{ k'_d \mathcal{H} v_i \mu^{ij} + k_{di} \Pi_i (\mu^{ij} - \delta_{ij}) \}, \quad (\text{П.И.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{M}_\alpha^i}{dt} &= \sum_{i=1}^m \{ k'_d \mathcal{H} v_i [\mu_\alpha^{ij} + \delta_{i\alpha} \mu^{ij}] + \\ &+ k_{di} [\bar{M}_\alpha^i (\mu^{ij} - \delta_{ij}) + \Pi_i \mu_\alpha^{ij}] \}. \end{aligned} \quad (\text{П.И.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{M}_{\alpha\beta}^i}{dt} &= \frac{d\bar{M}_\alpha^i}{dt} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^m \{ k'_d \mathcal{H} v_i [\mu_{\alpha\beta}^{ij} + \\ &+ \delta_{i\alpha} \mu_\beta^{ij} + \delta_{i\beta} \mu_\alpha^{ij}] + k_{di} [\bar{M}_{\alpha\beta}^i (\mu^{ij} - \delta_{ij}) + \\ &+ \bar{M}_\alpha^i \mu_\beta^{ij} + \bar{M}_\beta^i \mu_\alpha^{ij} + \Pi_i \mu_{\alpha\beta}^{ij}] \}. \end{aligned} \quad (\text{П.И.6})$$

Суммируя почленно обе части этих уравнений, найдем

$$\frac{d\Pi}{dt} = k'_d \mathcal{H} = -\frac{d\mathcal{H}}{dt} \quad (\text{П.И.7})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{M}_\alpha}{dt} &= \sum_{i=1}^m \{ k'_d \mathcal{H} v_i (\mu_\alpha^i + \delta_{i\alpha}) + k_{di} \Pi_i \mu_\alpha^i \} = \\ &= -\frac{d\bar{M}_\alpha}{dt}. \end{aligned} \quad (\text{П.И.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{M}_{\alpha\beta}}{dt} &= \frac{d\bar{M}_\alpha}{dt} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^m \{ k'_d \mathcal{H} v_i (\mu_{\alpha\beta}^i + \delta_{i\alpha} \mu_\beta^i + \\ &+ \delta_{i\beta} \mu_\alpha^i) + k_{di} (\bar{M}_\alpha^i \mu_\beta^i + \bar{M}_\beta^i \mu_\alpha^i + \Pi_i \mu_{\alpha\beta}^i) \}. \end{aligned} \quad (\text{П.И.9})$$

В правые части уравнений (П.И.4) – (П.И.9) входят в качестве коэффициентов соответственно статистические моменты порядка 0, 1, 2

$$\mu^{ij} = \sum_i \phi_{ij}(\mathbf{l}; t) = g_{ij}(\mathbf{l}; t), \quad \mu^i \equiv \sum_{j=1}^m \mu^{ij} = 1. \quad (\text{П.И.10})$$

$$\mu_\alpha^i = \sum_i l_\alpha \phi_{ij}(\mathbf{l}; t) = \frac{\partial g_{ij}}{\partial s_\alpha} \Big|_{s=1}, \quad \mu_\alpha^i \equiv \sum_{j=1}^m \mu_\alpha^i. \quad (\text{П.И.11})$$

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha\beta}^i &= \sum_i l_\alpha l_\beta \phi_{ij}(\mathbf{l}; t) = \frac{\partial}{\partial s_\beta} s_\alpha \frac{\partial g_{ij}}{\partial s_\alpha} \Big|_{s=1}, \\ \mu_{\alpha\beta}^i &\equiv \sum_{j=1}^m \mu_{\alpha\beta}^i \end{aligned} \quad (\text{П.И.12})$$

распределения $\phi_{ij}(\mathbf{l}; t)$ элементарных цепей типа $\{ij\}$ по числам мономерных звеньев разных типов. Согласно формуле (1), выражения для величин (П.И.10 - П.И.12) имеют вид

$$\begin{aligned} \mu^{ij} &= H_{ij} v_{j0}, \quad \mu_\alpha^i = H_{i\alpha} (H_{aj} - \delta_{aj}) v_{j0}, \\ \mu_\alpha^i &= H_{i\alpha} (1 - v_{\alpha 0}). \end{aligned} \quad (\text{П.И.13})$$

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha\beta}^i &= H_{i\alpha} (H_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}) (1 - v_{\beta 0}) + \\ &+ H_{i\beta} (H_{\beta\alpha} - \delta_{\beta\alpha}) (1 - v_{\alpha 0}), \end{aligned} \quad (\text{П.И.14})$$

где H_{ij} – элементы матрицы \mathbf{H} , обратной к $\mathbf{E} - \tilde{\mathbf{Q}}(\mathbf{l}; t)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ II. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАДИКАЛОВ

Чтобы найти концентрации первичных B и полимерных R_i радикалов, следует рассмотреть кинетическую схему инифертерной сополимеризации с учетом реакций обрыва цепи трех типов $R_i + R_j$, $R_i + B$, $B + B$, константы скоростей которых k_{ij}^{ob} , k_{iB}^{ob} , k_{BB}^{ob} предполагаются согласно принципу Флори не зависящими от длины и состава полимерных цепей. Отвечающие этой схеме уравнения материального баланса для активных компонент можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{dR_i}{dt} &= I_i - k_{iB}^{06} R_i B - \sum_j k_{ij}^{06} R_i R_j + \\ &+ (M_i \sum_j k_{ji} R_i - R_i \sum_j k_{ij} M_j) \quad (\text{П.П.1}) \\ \frac{dB}{dt} &= I - \sum_i k_{iB}^{06} R_i B - k_{BB}^{06} B^2, \end{aligned}$$

где I_i и I соответственно скорости генерирования радикалов R_i и B

$$\begin{aligned} I_i &= k'_d I v_i + k_{di} \Pi_i, \\ I &= \sum_i I_i = k'_d I + \sum_i k_{di} \Pi_i \quad (\text{П.П.2}) \end{aligned}$$

Уравнения (П.П.1), (П.П.2) совместно с (П.П.4), (П.П.7), (П.П.8) и (П.П.13) составляют замкнутую систему для набора переменных I , M_i , Π_i , R_i , B . Зная решение этой базовой системы, не представляет труда вычислить статистические моменты более высоких порядков распределения концентраций $c(l; t)$. Так, уравнения (П.П.9) для моментов второго порядка имеют тривиальный вид, поскольку их правые части не содержат $\bar{M}_{\alpha\beta}$, а зависят (принимая во внимание формулу (П.П.14)) только от концентраций компонент, которые находятся в процессе решения базовой системы уравнений. В длинноцепном приближении уравнения (П.П.1) для радикалов значительно упрощаются и сводятся в результате применения принципа Боденштейна–Семенова к алгебраическим уравнениям. При решении последних удобно воспользоваться тем, что входящие в них члены имеют разный порядок величины из-за наличия нескольких временных масштабов рассматриваемого процесса. Так, в главном нулевом приближении имеем те же самые ($m - 1$) линейно независимые уравнения

$$M_i \sum_j k_{ji} R_j = R_i \sum_j k_{ij} M_j \quad (i = 1, \dots, m), \quad (\text{П.П.3})$$

что и в случае традиционной сополимеризации [12, с. 253]. Решение системы (П.П.3)

$$R_i = w \pi_i / k_{ii} \sigma_i \quad (w \equiv W/M) \quad (\text{П.П.4})$$

позволяет найти доли R_i/R полимерных радикалов всех типов при заданном составе х мономерной смеси, поскольку зависимости $\sigma_i(x)$ (6) и $\pi_i(x)$ [12, с. 234] известны. Полная концентрация R полимерных радикалов (или приведенная скорость сополимеризации w) наряду с B определяются из решения системы уравнений первого приближения

$$\begin{aligned} I &= wB \sum_i \frac{k_{iB}^{06}}{k_{ii}} \frac{\pi_i}{\sigma_i} + w^2 \sum_i \sum_j \frac{k_{ij}^{06}}{k_{ii} k_{jj}} \frac{\pi_i \pi_j}{\sigma_i \sigma_j}, \\ I &= wB \sum_i \frac{k_{iB}^{06}}{k_{ii}} \frac{\pi_i}{\sigma_i} + k_{BB}^{06} B^2, \end{aligned} \quad (\text{П.П.5})$$

верхнее из которых получается в результате суммирования по i уравнений первой строки (П.П.1), а нижнее – переписанное с учетом (П.П.4) уравнение второй строки (П.П.1). При выполнении условия

$$\Phi = \left(\sum_i \frac{k_{iB}^{06}}{k_{ii}} \frac{\pi_i}{\sigma_i} \right) \left(\sum_i \sum_j \frac{k_{ij}^{06} k_{BB}^{06}}{k_{ii} k_{jj}} \frac{\pi_i \pi_j}{\sigma_i \sigma_j} \right)^{-1/2} \gg 1 \quad (\text{П.П.6})$$

инифертерного механизма сополимеризации вторые слагаемые в уравнениях (П.П.5) малы по сравнению с первым, так что основной реакцией обрыва цепи является рекомбинация полимерного радикала с первичным. Условие (П.П.6) сводится в частном случае к гомополимеризации к выведенному ранее [4, 11]. Приведенные в этих работах оценки параметра Φ можно распространить на процессы инифертерной сополимеризации и подтвердить выполнимость условия (П.П.6) для реальных систем, когда решение уравнений (П.П.5) приводит к простому выражению (11) для скорости процесса $W = wM$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Yoshida M., Tazaki T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 127, 133.
2. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. // Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 45.
3. Otsu T., Kuriyama A. // J. Macromol. Sci. A. 1984. V. 21. P. 961.
4. Кучанов С.М., Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.В., Голубев В.Б. // Докл. АН СССР, 1989. Т. 309. № 2. С. 371.
5. Заремский М.Ю., Гарина Е.В., Оленин А.В., Кучанов С.М., Голубев В.Б. М., 1989. С. 44. – Деп. в ВИНТИ 26.5.89, № 4690 - Б89.
6. Заремский М.Ю., Мельников С.М., Оленин А.В., Кучанов С.И., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 404.
7. Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Кучанов С.И., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2167.
8. Tolle J., Wittmer P., Gerrens H. // Makromol. Chem. 1968. B. 113. S. 23.
9. Wittmer P., Schmitt B.J. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. N. 10. S. 2467.
10. Алфрей Т., Борер Д., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд. ин. лит., 1952.
11. Кучанов С.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1346.

12. Кучанов С.И. // Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
13. Кучанов С.И., Пугин С.В., Слинько М.Г. // Мат. моделирование. 1991. Т. 3. № 5. С. 110.
14. Панюков С.В., Кучанов С.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 2. С. 659.
15. Кучанов С.И., Оленин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 563.

Quantitative Theory of Radical Copolymerization in Presence of Iniferter

S. I. Kuchanov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Equations for iniferter copolymerization, which enable calculations of evolution of monomer conversion with time and various statistical characteristics of the formed products, are first proposed. Monomer feed composition, instantaneous and average copolymer compositions, and the fractions of dyads, triads, and of other sequences composed of k units are shown to be specified, at any conversion, by the same expressions which are widely used in the theory of conventional copolymerization. However, the kinetics of iniferter copolymerization and composition inhomogeneity of the synthesized copolymers appears to be described by equations that are different from the traditional ones. The equations proposed are given both in their general and simplified forms.