

УДК 541(127+64):542.952

АССОЦИАЦИЯ “ЖИВЫХ” ЦЕПЕЙ  
В ЛИТИЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ:  
ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ  
НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ПРОЦЕССА<sup>1</sup>

© 1999 г. Я. И. Эстрин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 28.01.99 г.  
Принята в печать 11.03.99 г.

Рассмотрен вопрос о зависимости степени ассоциации и констант равновесия ассоциация–диссоциация активных центров от длины растущих цепей в “живой” литиевой полимеризации. Проведены расчеты числа возможных конформаций для звездообразной макромолекулы в зависимости от числа лучей и их длины по модели цепей без пересечений на кубической решетке. Показано, что вероятность существования таких цепей падает по степенному закону с ростом длины цепи тем быстрее, чем больше лучей имеет звезда. При степенях полимеризации до 1000 изменение степени ассоциации (димерная или тетramerная) с ростом длины цепи маловероятно и не должно заметно сказываться на кинетических закономерностях. Рассмотрен вопрос о соотношении между циклическими и ациклическими ассоциатами для бифункциональных макромолекул в зависимости от их длины с учетом вероятности циклизации. Показано, что доля циклических форм должна очень быстро уменьшаться с ростом длины цепи по степенному закону. Рассчитаны зависимости долей основных видов ассоциатов от длины бифункциональных цепей с учетом констант равновесий тетрамерной и димерной ассоциации для полибутадиениллитиевых макромолекул.

## ВВЕДЕНИЕ

С тех пор, как в 1960 г. Worsfold и Bywater [1] показали, что кинетический порядок реакции инициирования полимеризации стирола под действием *n*-бутиллития в углеводородном растворителе составляет 1/6, что соответствует обратной величине степени ассоциации инициатора, стало традицией относить кинетические порядки реакций инициирования и роста со степенью ассоциации инициатора или растущих цепей соответственно. При этом предполагается, что активной является исключительно (или преимущественно) мономерная форма активного центра, концентрация которой пропорциональна корню *n*-й степени из общей концентрации активных центров (если *n* – степень ассоциации). Первые прямые измерения показали, что при полимеризации бутадиена ассоциаты те-

трамерны, для полистириллития наблюдается только димерная, а для изопрениллития – как тетрамерная, так и димерная (для разбавленных растворов) ассоциация [2], которые соответствуют наблюдаемым экспериментально кинетическим порядкам реакции роста цепи по концентрации активных центров. В то же время, по мнению некоторых авторов, данные по измерению вязкости растворов “живых” полимеров до и после их дезактивации [3] свидетельствуют в пользу димерной ассоциации для всех трех мономеров. При этом в пользу такой интерпретации результатов измерений приводятся данные работы [4], в которой для полимеризации бутадиена и изопрена обнаружен порядок по инициатору, равный 1/2.

В недавно опубликованной работе Bywater [5] внимательно рассмотрел эту проблему и показал, что многие экспериментально наблюдаемые противоречия между кинетическими порядками реакций инициирования и роста цепей, с одной стороны,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32725а).

и данными по ассоциации инициатора и "живых" цепей, с другой, объясняются либо некорректными измерениями начальных скоростей полимеризации для стадии инициирования, либо неверной интерпретацией вискозиметрических измерений, не учитывая звездообразную структуру ассоциатов и сложную зависимость вязкости концентрированных растворов линейных и звездообразных полимеров от их ММ. Bywater подробно рассматривает также вопрос о соотношении между концентрациями мономерной, димерной и тетramerной форм активных центров в зависимости от их общей концентрации для различных значений констант равновесия. Однако роль ассоциированных форм в реакциях роста цепей и, соответственно, их влияние на кинетические закономерности Bywater не обсуждается.

К сожалению, в литературе, посвященной проблемам кинетики и механизма литиевой полимеризации, практически незамеченной остается вышедшая в 1982 г. фундаментальная работа Шаманина, Меленевской и Згонника [6]. В этой статье показано, что если принять возможность роста цепей как на мономерной, так и на ассоциированных формах активных центров, то можно описать изменение наблюдаемых констант скорости роста в широком интервале концентраций (от  $10^{-5}$  до 1 моль/л). При этом формальный кинетический порядок реакции меняется от 1/2 до 1/4 при переходе к концентрациям от  $<10^{-4}$  до  $>10^{-4}$  моль/л, возрастают до 1/3 в интервале  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  моль/л, а при более высоких концентрациях порядок близок к единице. Оказалось возможным установить значения константы равновесия диссоциации тетрамера до димеров, констант скорости роста цепи на димерной и тетramerной форме, а также величину  $k_s \sqrt{K_{S2}}$  – произведение константы скорости роста на мономерной форме на корень квадратный из константы диссоциации димера (из имеющихся кинетических данных обе эти константы по отдельности определить не представляется возможным).

Предложенная в работе [6] кинетическая схема не только хорошо моделирует экспериментальные данные по скоростям полимеризации, но и вполне адекватно описывает увеличение доли 1,2 – присоединения с повышением концентрации активных центров, если принять, что такая микроструктура образуется преимущественно в результате роста цепи на ассоциированных формах. При этом оказалось, что хотя тримеры могут участвовать в процессе, их вклад находится на уровне ошибки измерения, а вклад димерных ассоциатов

в общую скорость реакции во всем интервале концентраций не превышает 10%. Поскольку изменение формального кинетического порядка реакции с изменением концентрации активных центров адекватно описывается в рамках одной и той же кинетической схемы одним набором констант, очевидно, что такой результат является веским доказательством в пользу участия как мономерной, так и ассоциированных форм в реакциях роста цепей.

Недавно Young с сотр. [7] подтвердили экспериментально, что рост цепей может происходить на ассоциатах, в том числе тетрамерных. Однако эти авторы фактически отрицают связь между кинетическими порядками реакции и степенью ассоциации активных центров. Более того, они полагают, что мономерная форма активных центров практически не участвует в процессе роста цепей, поскольку диссоциация до мономеров в углеводородных средах практически невозможна по термодинамическим соображениям. Такая крайняя точка зрения представляется весьма спорной, тем более, что она никоим образом не объясняет природу наблюдавшихся кинетических закономерностей. Доводы в пользу подобных представлений далеко не однозначны, однако их обсуждение выходит за рамки настоящей статьи.

Очень важным наблюдением, сделанным в работе [6], является тот факт, что полученные кинетические закономерности описывают лишь начальные участки экспериментальных кинетических кривых, а по мере роста цепей скорость полимеризации оказывается заметно выше рассчитанной. Авторы предполагают, что это явление можно объяснить изменением констант диссоциации по мере роста "живых" цепей.

Цель настоящей работы – анализ возможного влияния длины растущих полимерных цепей на состояние ассоциации активных центров и, следовательно, на кинетику "живой" полимеризации в предположении о том, что как мономерная, так и ассоциированные формы вносят свой вклад в общую скорость реакции.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Действительно, а priori очевидно, что число возможных конформаций для цепей, исходящих из одного центра (звездообразная макромолекула), должно быть меньше, чем для одиночной цепи вследствие уменьшения доступного свободного объема, особенно вблизи ядра. Различие в числе возможных конформаций должно увеличиваться с ростом числа лучей и их длины. Соответственно должен изменяться энтропийный член в

выражении для изменения свободной энергии процесса диссоциации звездообразных ассоциатов и соответственно величины константы диссоциации. В ряде исследований как экспериментальных [8], так и расчетных [9] это явление отмечалось для растворов макромолекул, имеющих концевые группы, способные к сильной ассоциации без ограничения степени ассоциации (числа концов цепей, участвующих в ассоциации). Показано, что с ростом длины таких макромолекул резко падает степень ассоциации при одинаковой концентрации способных к ассоциации цвиттер-ионных концов цепи [8].

В случае литиевой полимеризации "живые" концы цепей представляют собой структурные аналоги аллиллития (для диенов) или бензиллития (для стирола и его аналогов). Известно, что и аллиллитий, и бензиллитий, имеющие  $\pi$ -аллильную делокализованную электронодефицитную структуру с довольно большими дипольными моментами, практически не растворимы в углеводородах, и даже в эфирных растворах ассоциированы: степень ассоциации аллиллития в диэтиловом эфире больше 10, бензиллития ~2 [10]. Поскольку нет принципиальных ограничений числа молекул, участвующих в образовании ассоциатов за счет диполь-дипольных и электронных взаимодействий, очевидно, что размер ассоциата может ограничиваться лишь стерическими (энтропийными) факторами, особенно если принимать нерастворимость за "бесконечную" ассоциацию.

В соответствии с этим степень ассоциации уменьшается с увеличением размеров углеводородной части молекулы, одновременно возрастает и растворимость в углеводородах. Поэтому представляется вполне вероятным предположение о том, что наблюдаемая степень ассоциации "живых" цепей является, с одной стороны, усредненной величиной, а с другой, функцией длины цепи при прочих равных условиях (природа мономера, общая концентрация активных центров, растворитель, температура). Если бы описанные явления были бы выражены весьма сильно, то многие противоречия в имеющихся литературных данных, о которых идет речь в работе [5], можно было бы объяснить с такой точки зрения.

Поскольку высказанные выше соображения являются чисто качественными, представляется весьма интересным оценить характер искомой зависимости количественно. Точных аналитических методов для такого рода расчетов нет. Как правило, либо принимается некая достаточно условная термодинамическая модель [9], либо проводится компьютерное моделирование случайног блуждания по кубической или тетраэдрической решетке без самопересечения (self avoid walk). Такие расчеты проводятся обычно для вычисления размеров макромолекул, в том числе звездообразных, при этом основное внимание уделяется учету взаимодействия звеньев цепи, оказавшихся вблизи друг друга, для описания поведения макромолекул вблизи  $\theta$ -точки [11]. Нас же интересует изменение вероятности существования конформаций звездообразных ассоциатов в зависимости от числа и длины лучей.

Особый случай представляет анализ возможных конформаций для бифункциональных "живых" цепей, способных образовывать циклические формы ассоциатов наряду с открытыми (линейными) формами. На основе такого анализа возможно вычисление изменения соотношения между разными типами ассоциатов в зависимости от длины цепи.

Все расчеты, о которых пойдет речь, относятся к разбавленным растворам, т.е. взаимодействия между соседними ассоциатами не рассматриваются.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Зависимость конформационной энтропии от длины и числа лучей звездообразной макромолекулы*

Расчеты проводили для звездообразных макромолекул с числом лучей от 1 до 8 и длиной до 1000 звеньев без учета взаимодействия звеньев, т.е. растворитель считался хорошим. Начальные концы лучей закреплены в вершинах единичного куба, каждое следующее направление движения по ребрам кубической решетки равновероятно (1/6), однако при попадании в уже занятый узел решетки (в том числе и в предыдущий) поиск направления возобновляется. Выбирается первый шаг для первого луча, затем для второго и последующих, потом второй шаг для первого луча и т.д. При таком движении по решетке неизбежно образование

"ловушек", т.е. ситуаций, когда все шесть соседних узлов оказываются занятymi звеньями либо собственной цепи, либо соседних цепей. Принимается, что в такой конформации цепь не может больше расти, и поиск прекращается. Кроме того, не все разрешенные конформации равновероятны. На каждом шаге свободными могут оказаться либо все пять доступных направлений (обратный ход отбрасывается автоматически), либо от одного до четырех узлов решетки, соседних с концом растущей цепи, может быть занято. Поэтому на каждом шаге подсчитывалось число неудачных попыток.

Среднеквадратичный радиус макромолекул вычислялся с учетом числа цепей, достигших соответствующей длины. Для всех ассоциатов с числом лучей от 1 до 8 рассчитано по 10000 конформаций с суммированием "ловушек" и неудачных попыток для каждого шага. В качестве меры вероятности существования конформации с данной длиной лучей принималось число незапрещенных конформаций данной длины за вычетом числа "неудачных ходов" к моменту достижения этой длины, нормированного к пяти, отнесенное к общему числу проходов.

Результаты проведенных расчетов показывают, что среднеквадратичный размер звездообразной макромолекулы ( $R = \sqrt{\langle h^2 \rangle}$ , где  $h$  – расстояние между свободными концами лучей и ядром) весьма мало зависит от числа лучей, причем для одиночной макромолекулы длиной 1000 звеньев  $R$  на ~34% больше, чем для свободносочлененного гауссова клубка.

Более интересны вероятностные зависимости, приведенные на рис. 1. Видно, что число разрешенных конформаций уменьшается с ростом длины цепи как для одиночной цепи ( $W_1$ ), так и для звезд ( $W_2-W_8$ ), однако с увеличением числа лучей такое уменьшение становится значительно более быстрым. Это означает, что в случае равновесной ассоциации концов цепей константа диссоциации с ростом длины цепей должна увеличиваться, а среднее число цепей в ассоциате – уменьшаться. Более того, с ростом длины цепей вероятность существования звезд с большим числом лучей падает практически до нуля, и тем быстрее, чем больше лучей имеет звезда.

На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости отношений констант диссоциации  $\phi \equiv K_D^{(i)} / K_D^{(j)} = (W_j)^{i-j} / (W_i)$  ( $i > j$  – степени ассоциации 1, 2 и 4) для равновесия диссоциации тетramer  $\rightleftharpoons$  димер, тетрамер  $\rightleftharpoons$  мономер и димер  $\rightleftharpoons$  мономер от дли-

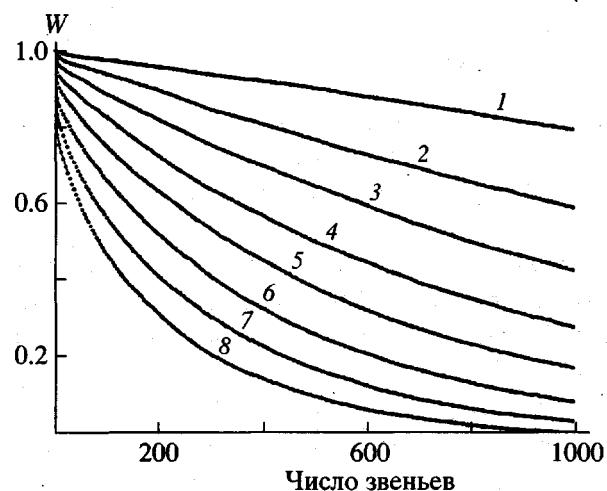


Рис. 1. Зависимости вероятности существования звездообразной макромолекулы  $W$  от длины ее лучей. Номера кривых соответствуют числу лучей.

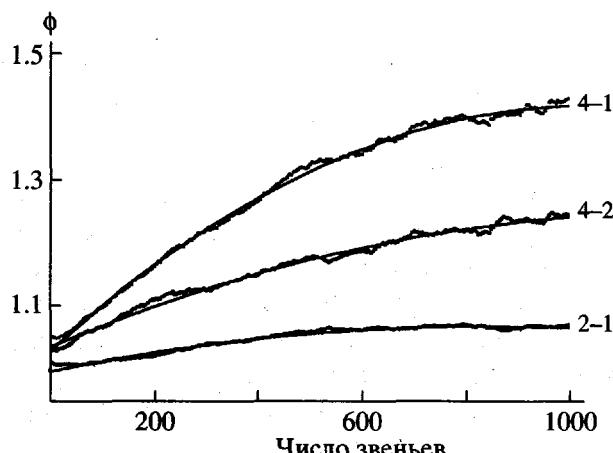


Рис. 2. Зависимости относительных констант диссоциации тетрамер-мономер (4-1), тетрамер-димер (4-2) и димер-мономер (2-1) от длины цепи. Полужирные линии – расчетные точки, тонкие – аппроксимация.

ны цепи. Из этих расчетов следует, что чем больше степень ассоциации, тем быстрее растет константа диссоциации таких ассоциатов с увеличением длины цепей. Эти зависимости хорошо аппроксимируются полиномами второй степени вида  $\phi = \phi_0 + a_1 N + a_2 N^2$  ( $N$  – число звеньев), причем значение  $\phi_0$  близко единице. Для степени полимеризации 1000 (если считать один шаг соответствующим одному мономерному звену) константа диссоциации тетрамера до димера возрастает в ~1.24 раза, а до мономера – в 1.42 раза. Очевидно, в этом интервале

длин цепей для звезд с числом лучей до четырех зависимость не слишком сильно выражена.

Для большего числа лучей эти зависимости становятся намного более крутыми; для восьмилучевой звезды длина ~1000 звеньев оказывается уже практически запрещенной. Этот результат находится в хорошем соответствии с данными работы [8], в которой показано, что с ростом длины цепи средняя степень ассоциации быстро падает от >40 до ~6, после чего меняется незначительно. Из этого следует также, что в случае очень коротких цепей (<100 звеньев) не исключено образование значительного количества более крупных ассоциатов, чем наблюдается обычно в случае средних значений длины цепей. Однако для целей данной работы число лучей более четырех особого интереса не представляет.

Очевидно, что возрастание констант диссоциации ассоциированных форм активных центров с увеличением длины цепи должно приводить к повышению эффективной константы скорости роста, хотя и малозаметному в случае димерной и не слишком значительному в случае тетramerной ассоциации. Если в схеме кинетических расчетов предусмотреть такую зависимость, то можно рассчитывать на лучшее описание экспериментальных кинетических кривых, приведенных на рис. 7 в работе [6]. Скорости полимеризации на поздних стадиях процесса, которые можно определить из этого рисунка, в ~1.5 раза превышают расчетные.

Кроме того, зависимость констант равновесия и, следовательно, эффективных констант скорости роста от длины цепи должна приводить к уширению ММР полимеров, поскольку более длинные цепи растут быстрее коротких, нарушая тем самым строгое пуассоновское распределение. Это может быть одной из причин, почему не удается обычно получать методом "живой" полимеризации полимеры, которые при степенях полимеризации больше 1000 имели бы индекс полидисперсности меньше 1.001 (как должно быть для распределения Пуассона). В то же время столь небольшое изменение констант диссоциации вряд ли способно существенно повлиять на результаты измерений степени ассоциации, особенно если они в широком интервале концентраций и ММ "живых" цепей показывают близкие результаты – от димерной до тетрамерной.

Косвенным, но вполне убедительным свидетельством в пользу справедливости полученных результатов является исследование Rein с сотр. [12], которые показали, что при образовании звездообразного полимера взаимодействием полистириллития с дивинилбензолом реакция быстро замедляется по мере увеличения числа лучей вплоть до практически полной остановки, хотя в ядре имеются активные двойные связи, способные реагировать с втор-бутиллитием, а в растворе – непрореагировавший "живой" линейный полимер. Следует отметить, что эти результаты получены на сравнительно низкомолекулярных лучах ( $M = (4.5-22.3) \times 10^3$ , что соответствует степеням полимеризации от ~40 до 210), причем размеры полидивинилбензольного ядра нельзя считать близкими к элементарной ячейке решетки – его массовая доля в конечном продукте составляет от 8 до 21%. Полимеры имеют довольно широкое распределение по числу лучей (от 2 до >20 при среднем числе лучей 10 и степени полимеризации линейного предполимера 43). Таким образом, даже необратимое присоединение к ядру определенной части "живых" макромолекул оказывается невозможным (или сильно замедленным) вследствие стерических (конформационных?) запретов. При этом можно предполагать, что макромолекулы с большим числом лучей являются гибридными – звездно-гребнеобразными, что вполне возможно в данном процессе и должно уменьшать влияние конформационных запретов по сравнению с исключительно звездообразными макромолекулами. Об этом свидетельствует значительное увеличение среднего числа лучей с ростом доли дивинилбензольной части продукта.

#### *Расчет доли циклических и линейных ассоциатов для бифункциональных "живых" цепей*

С проблемой конформационной энтропии связан также вопрос о соотношении линейных и циклических ассоциатов в случае бифункциональных "живых" цепей. Дело в том, что обнаруженная в ряде случаев бимодальность ММР при полимеризации стирола или изопрена на дилитиевых инициаторах, как и S-образный характер кинетических кривых, объясняется, как правило, низкой реакционной способностью циклических ассоциатов, доля которых падает с ростом длины цепи. Эта проблема подробно рассмотрена в работах [13, 14],

где показана несостоятельность такого объяснения и обоснована модель двухфазного процесса полимеризации под действием дилитиевых инициаторов. Тем не менее анализ соотношения между циклическими и линейными формами ассоциатов представляет большой интерес для адекватного описания процесса в рамках этой модели.

Попытка такого анализа предпринята в работе Madani [15], однако авторам этой работы не удалось избежать существенных неточностей. Во-первых, показатель степени в теоретической зависимости константы диссоциации макроциклов от их длины составляет не  $3/4$ , как это принято в работе Madani, а  $3/2$  [16], при этом показатель степени получен для свободносочлененной гауссовой цепи без учета невозможности самопересечения. Во-вторых, авторы почему-то считают, что тетрамерные циклические ассоциаты содержат четыре макроцикла, т.е. степень ассоциации активных центров равна восьми. В-третьих, не учтена возможность образования смешанных ассоциатов тетрамерной природы (линейно-циклических) и полностью исключается димерная ассоциация.

В действительности тетрамерный по активным центрам циклический ассоциат содержит, разумеется, лишь две макромолекулы. Кроме того, необходимо учесть возможность существования димерных ассоциатов и смешанных линейно-циклических тетрамерных (см. рис. 3). Очевидно, что эти ошибки не могли не сказаться на приведенных в упомянутой статье результатах расчетов долей линейных и циклических ассоциатов, а также мономерной формы "живых" цепей от их длины и концентрации. Приведенные результаты не могут, по-видимому, служить даже для качественной оценки реальной ситуации.

Изложенный выше статистический подход "self avoid walk" позволяет оценить изменение конформационной энтропии при диссоциации макроциклов в зависимости от длины цепи. С точки зрения кинетики присоединения мономера активный центр можно считать свободным, если расстояние, отделяющее его от другого активного центра, превышает размер молекулы мономера. Поэтому было принято, что циклическими являются те конформации, в которых концы цепи находятся в пределах одной элементарной кубической ячейки. Кроме того, для случая двух и более цепей не делалось различия между "своим" и "чужим" начальными концами, поскольку для кинетики данное различие, скорее всего, несущественно (это различие, по-видимому, играет роль только для очень коротких цепей, когда возможны стерические препятствия для образования того или иного ассоциата из-за конформационных

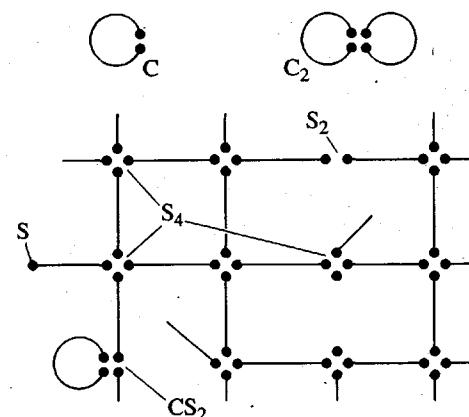


Рис. 3. Основные формы ассоциатов. С и  $C_2$  – не участвуют в образовании трехмерной структуры, остальные являются либо основой ( $S_4$ ), либо дефектами сетки (S,  $CS_2$  и  $S_2$ ).

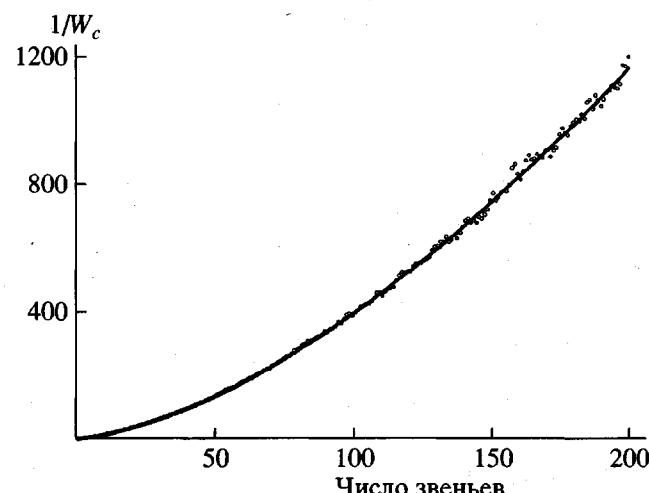


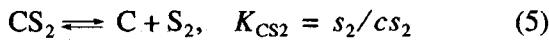
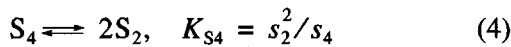
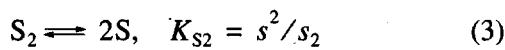
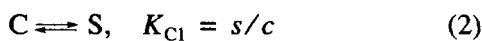
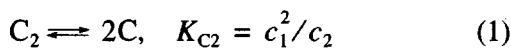
Рис. 4. Зависимость обратной величины вероятности образования цикла от длины цепи. Кружки – расчетные точки, кривая – аппроксимация.

ограничений на "микроуровне", т.е. в масштабах одной–двух валентных связей). Поскольку с ростом длины цепи доля циклических конформаций очень быстро падает, в расчетах ограничились длиной цепи 200, однако для более точного учета числа циклов на больших длинах цепей проведено усреднение по 900000 вариантов.

Оказалось, что доля циклических конформаций практически не зависит от числа лучей. На рис. 4 показана полученная зависимость для обратной величины доли циклических конформаций от длины цепи для двулучевой "звезды" (т.е. для димерного циклического ассоциата). Можно видеть, что вероятность существования циклов очень быстро падает с ростом длины цепи, при

этом расчетные точки для одиночной, димерной и тетramerной цепей ложатся на одну и ту же кривую, которая хорошо аппроксимируется степенной функцией вида  $W_c = 3.56 N^{-1.57}$ . Показатель степени оказался, как и следовало ожидать, несколько больше  $3/2$  – теоретической величины для гауссовой цепи. Совпадение результатов для разного числа лучей можно объяснить тем, что хотя с увеличением числа лучей уменьшается вероятность попадания в свободную ячейку вблизи начала отсчета (поскольку увеличивается число занятых ячеек), в равной же степени возрастает число возможных контактов с начальными точками вследствие увеличения их числа.

Полученные данные, очевидно, вполне могут быть использованы для оценки зависимости констант равновесия диссоциации макроциклов от их длины, исходя из тех же соображений, что и в случае линейных ассоциатов. Общая схема равновесий выглядит следующим образом :



Структуры, обозначенные символами  $C$ ,  $C_2$ ,  $S$ ,  $S_2$ ,  $S_4$  и  $CS_2$ , показаны на рис. 3. (Величины  $c$ ,  $c_2$ ,  $s$ ,  $s_2$ ,  $s_4$  и  $cs_2$  – их концентрации соответственно.) Из уравнений (1)–(5) следует, что для равновесных концентраций этих форм справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} c &= s/K_{Cl}; \quad c_2 = s^2/K_{Cl}K_{C2}; \quad s_2 = s^2/K_{S2}; \\ s_4 &= s^4/K_{S2}^2K_{S4}; \quad cs_2 = s^3/K_{Cl}K_{S2}K_{CS2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Величина  $s$  может быть найдена из уравнения материального баланса после подстановки в него равенств (6):

$$s + 2c + 2s_2 + 4c_2 + 4s_4 + 4cs_2 = I, \quad (7)$$

где  $I$  – суммарная концентрация активных центров.

Для проведения конкретных расчетов необходимо оценить значения констант равновесия. Поскольку уравнения (2), (4) и (5) отвечают диссоциации тетрамеров до димеров, для соответствующих констант равновесия ( $K_{S4}$ ,  $K_{CS2}$  и  $K_{C2}$ ) можно принять значение  $2 \times 10^{-4}$  моль/л, найденное авторами работы [6]. Сложнее обстоит дело для констант  $K_{S2}$  и  $K_{Cl}$ , т.е. констант равновесия диссоциации димерных ассоциатов на мономерные активные центры. В этой же работе приводится комбинация констант  $k_s\sqrt{K_{S2}} \sim 8 \times 10^{-4}$  моль $^{1/2}$ /л $^{1/2}$ с. Для оценки константы равновесия  $K_{S2}$ , исходя из этой величины, требуется оценить величину  $k_s$  – константу скорости роста цепи на мономерном активном центре.

К сожалению, сколько-нибудь надежных данных для  $k_s$  в случае полимеризации диенов в углеводородной среде до сих пор не имеется. В известной книге Swarc [17] приведены оценочные значения констант скорости роста на мономерном полистироллитии, полученные разными авторами: от 10 до 100 л/моль с. Примерно на уровне  $\sim 10^2$  л/моль с находятся значения констант скорости роста на мономерной форме для изопрена и бутадиена при 20–30°C в углеводородных растворителях, приводимые в статье Yong [7], рассчитанные из данных нескольких ранее опубликованных работ. Если принять, что для полибутадиениллитии величина константы скорости роста на мономерной форме лежит в этом интервале, то из эффективного значения константы скорости роста на мономерном полибутадиениллитии, полученной в работе [6], мы имеем для величины  $K_{S2}$  значения в пределах от  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  моль/л. Madani [15] со ссылкой на работу Bywater и Worsfold [18] принимают для константы диссоциации тетрамерного полизопрениллитии до мономера величину  $10^{-21}$  моль $^3$ /л $^3$ . В этом случае величина  $K_{S2}$  (с учетом уже известной величины константы  $K_{S4}$ ) должна составлять около  $2 \times 10^{-8}$  моль/л. При этом следует иметь в виду, что для полибутадиениллитии константа диссоциации должна быть существенно меньше, чем для полизопрениллитии. Таким образом, значение  $10^{-8}$  можно считать верхним пределом, в то время как величина порядка  $10^{-10}$ , скорее всего, ближе к реальному значению.

Еще меньше данных имеется для оценки величины  $K_{CS}^1$  – константы диссоциации мономерного первичного цикла. Madani с сотр. принимают для  $K_{CS}^1$  без объяснений величину  $10^{-3}$ . Это значение представляется весьма завышенным. И действительно, расчет показал, что если принять

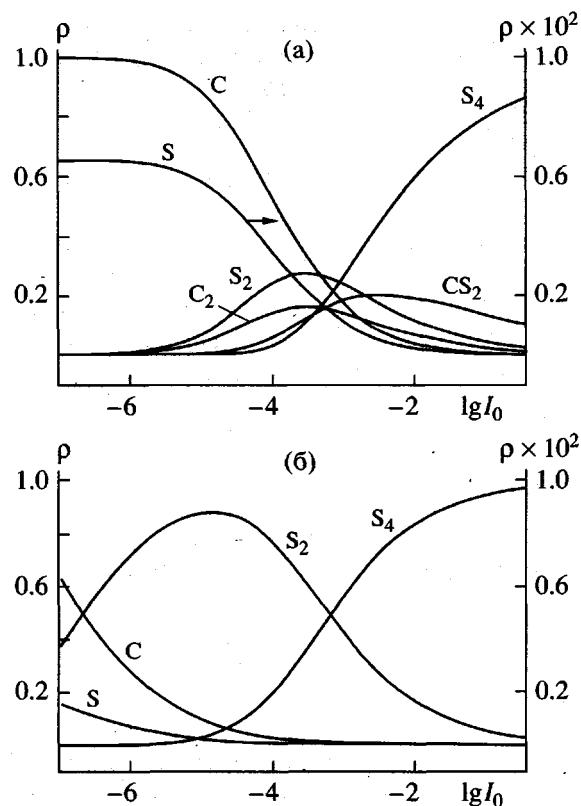


Рис. 5. Вычисленные доли свободных и ассоциированных форм активных центров в зависимости от их общей концентрации  $I_0$  для цепей в 50 (а) и 500 звеньев (б).  $K_{S2} = 10^{-8}$  л/моль;  $K_{CS}^1 = 10^{-4}$ .

$K_{CS} = W_C K_{CS}^1$ , то в этом случае уже для очень коротких цепей ( $\ll 10$  звеньев) доля циклических ассоциатов становится пренебрежимо малой. Если принять, что  $K_{CS}^1 = 10^{-4}$ , то расчетная картина очень хорошо соответствует наблюдаемой.

Решение уравнения (7) находилось численным методом при нескольких значениях  $K_{S2}$ : от  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  моль/л для разной длины цепей. Оказалось, что качественно результаты расчетов мало зависят от величины  $K_{S2}$  в указанном интервале. Влияние этой величины сказывается главным образом на соотношении тетramerной и димерной форм ассоциатов и на доле мономерной формы.

На рис. 5 приведены рассчитанные зависимости доли каждого типа ассоциата от концентрации активных центров для длины цепей 50 и 500 звеньев. Эти зависимости существенно отличаются от приводимых в работе [15] расчетов для той же длины цепей. Во-первых, как и следовало ожидать, зависимости для концентраций промежуточных форм ( $C_2$ ,

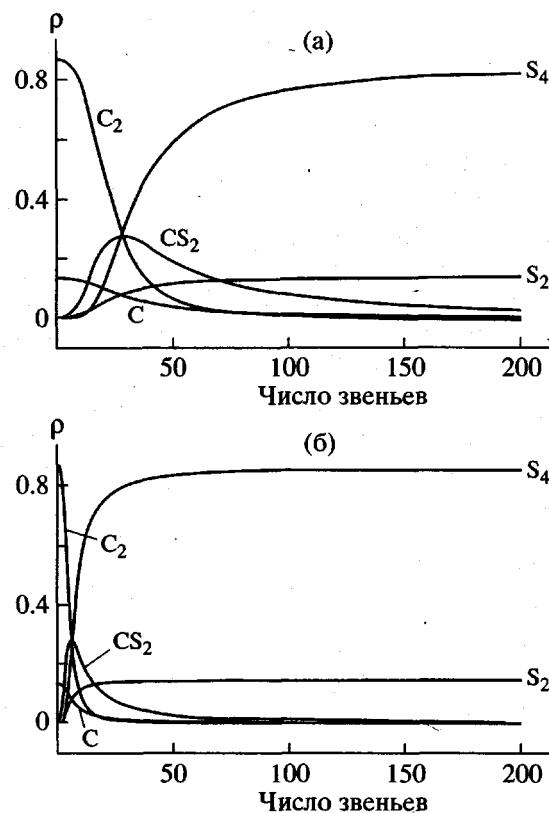


Рис. 6. Вычисленные доли свободных и ассоциированных форм активных центров в зависимости от длины цепей при  $K_{S2} = 10^{-8}$  л/моль;  $K_{CS}^1 = 10^{-4}$  (а) и  $K_{S2} = 10^{-10}$  л/моль;  $K_{CS}^1 = 10^{-4}$  (б).

$S_2$ ,  $CS_2$ ) имеют максимум. Во-вторых, вклад тетрамерных линейных ассоциатов становится превалирующим при концентрациях  $\sim 10^{-3}$  моль/л, т.е. на порядок выше, чем в работе [15], а при меньших концентрациях в случае длинных цепей преобладают линейные и циклические димерные ассоциаты. Очевидно, что при меньших значениях константы  $K_{S2}$  произойдет сдвиг зависимостей в сторону линейных димерных ассоциатов, а при уменьшении  $K_{CS}^1$  — в сторону циклических. Доли ассоциатов типа  $C_2$  и  $CS_2$  в случае длинных цепей близки к нулю во всем интервале концентраций активных центров, поэтому на рис. 5 зависимости для них не приведены.

На рис. 6 представлены рассчитанные зависимости долей всех форм от длины цепи для максимального и минимального значений  $K_{S2}$  при одинаковых концентрациях активных центров. Видно, что поведение циклических форм мало меняется при изменении  $K_{S2}$  на 2 порядка, если не считать, что при меньших значениях  $K_{S2}$  все существенные

изменения происходят при меньшей длине цепей. Этот результат хорошо согласуется с расчетами Bywater [5], в соответствии с которыми доли тетрамерных и димерных ассоциатов мало зависят от величины  $K_{S2}$  в интервале ее значений от  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  л/моль при концентрации активных центров более  $10^{-4}$  моль/л.

Уменьшение концентрации “живых” цепей ведет к вполне предсказуемым последствиям – уменьшается доля  $S_4$ , растет доля мономерной формы, а доля циклических форм становится существенно ниже доли линейных при более высоких значениях длин цепей.

Из наших наблюдений, приведенных в работе [19], следует, что при полимеризации диенов на дивторичных дилитийалканах на первой стадии первоначально прозрачный раствор постепенно мутнеет, а затем образуется осадок нерастворимого “живого” дилитийолигобутадиена в виде плотной высоковязкой массы. Степень полимеризации олигомера в осадке составляет обычно 16–20, при этом при концентрации инициатора ~0.1 моль/л до 30% активных центров остается в растворе. Можно считать, по-видимому, что помимо образовавшихся по разным причинам монофункциональных макромолекул, в растворе могут оставаться также циклические ассоциаты, как мономерные, так и димерные, т.е.  $C$  и  $C_2$ .

Реальный ход процесса представляется следующим образом: сначала практически все “живые” олигодиенилдилитиевые молекулы образуют скопление всего растворимые циклические ассоциаты  $C$  и  $C_2$ . По мере роста цепей доля циклических ассоциатов падает, активные центры переходят преимущественно в линейную тетramerно ассоциированную форму  $S_4$ , образующую весьма густо сшитый гель – появляется осадок. Вследствие затрудненной диффузии макромолекул в высоковязкую сшитую массу осадка те из них, которые не успели попасть в осадок, остаются в растворе. По мере роста цепей циклические ассоциаты переходят в линейные, однако вследствие более низкой общей концентрации активных центров доля тетрамерных ассоциатов в растворе существенно ниже, чем в осадке. В растворе концентрируются и возможные монофункциональные примеси, доля структур типа  $CS_2$  и  $S_2$  выше, поэтому либо образуется слабо сшитый гель, либо гель не образуется вообще. В результате реакция протекает как

бы в двух “реакторах” с разными концентрациями реагентов, что приводит к бимодальности ММР получаемого полимера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно, что изложенные выше результаты являются в значительной степени ориентировочными и позволяют выяснить тенденции и характер зависимостей. Под числом звеньев в этом контексте следует, видимо, подразумевать не число мономерных звеньев, а число термодинамических сегментов. Кубическая решетка также является довольно грубым приближением. Более точные расчеты могли бы учитывать реальное строение полимерной цепи – углы и длину связей, ван-дер-ваальсовы объемы и расположение групп атомов, возможность ненулевой энергии взаимодействия звеньев цепи (т.е. учет качества растворителя), чередование *цис*- , *транс*- и 1,2-(3,4-) присоединения в случае полидиенов и т.д.

Тем не менее, проведенные расчеты позволяют утверждать, что в случае, когда наблюдаемые ассоциаты “живых” цепей не более чем тетрамерны, зависимость степени ассоциации и констант равновесия диссоциации от длины цепей не должна сильно сказываться на состоянии ассоциации, по крайней мере при средних значениях длины цепей (порядка 1000 звеньев), хотя для очень коротких цепей ( $\ll 100$  звеньев) не исключено, что степень ассоциации может быть заметно выше четырех в случае диенов и двух в случае стирола. Если экстраполировать зависимости, приведенные на рис. 2, на очень длинные цепи ( $\gg 1000$  звеньев), то даже тетрамерная ассоциация становится маловероятной.

Кинетическая схема, предполагающая в случае полибутадиениллития и полизопрениллития в углеводородных средах участие в актах роста цепи всех форм ассоциации (тетрамерной, димерной и мономерной, находящихся в равновесии друг с другом [6]), не противоречит результатам проделанного численного анализа. Отклонения, которые могли бы быть вызваны увеличением степени ассоциации для очень коротких цепей или уменьшением ее для очень длинных цепей, весьма трудно проверяются экспериментально, если учесть сравнительно невысокую точность измерения мгновенных значений скорости роста цепей на начальном участке (очень короткие цепи) и при очень низких концентрациях активных центров (“сверхдлинные” цепи), о чем совершенно справедливо говорится в

работе [5]. Однако кинетический порядок реакции не обязательно соответствует обратной величине степени ассоциации, поскольку рост цепей может происходить как на мономерной, так и на ассоциированных формах "живых" цепей. Отклонения экспериментальных кинетических кривых от расчетных по ходу реакции, обнаруженные в работе [6], вполне могут быть следствием зависимости состояния ассоциации от длины цепи, поскольку по порядку величины они неплохо соответствуют расчетному изменению констант диссоциации.

Что касается состояния ассоциации бифункциональных "живых" цепей, то следует признать, что в работе [15] доля циклических ассоциатов оказалась сильно завышенной. В то же время соотношение между циклическими и ациклическими формами ассоциатов на начальной стадии полимеризации может оказывать весьма заметное воздействие на формирование двухфазной структуры реакционной смеси и на ее эволюцию в ходе полимеризации. Таким образом, циклические ассоциаты могут играть определенную роль в формировании бимодального ММР, но не в связи с их якобы пониженной реакционной способностью по сравнению с ациклическими ассоциатами, которая постулируется многими авторами, столкнувшимися с этой проблемой.

Полученные в настоящей работе зависимости могут быть использованы для уточнения модели формирования бимодального ММР и кинетики двухфазной полимеризации [14] путем учета влияния длины цепи на те параметры, которые в первоначальной модели приняты постоянными.

Интересная проблема, выходящая за рамки данной статьи, вытекает из зависимостей, изображенных на рис. 1. Если экстраполировать кривую, построенную для одиночной цепи, на значительно большую длину (~10000 звеньев), то она достигает оси абсцисс. В связи с этим возможна постановка вопроса о термодинамическом пределе длины гибкоцепных макромолекул, по крайней мере в хорошем растворителе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Worsfold D.J., Bywater S. // Can. J. Chem. 1960. V. 38. P. 1891.
2. Worsfold D.J., Bywater S. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 393.
3. Fetters L.J., Morton M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 552.
4. Hsieh H.L. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 153.
5. Bywater S. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 2. P. 1217.
6. Shamanin V.V., Melenevskaya E.Yu., Sgonnik V.N. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 3. P. 175.
7. Young R.N., Fetters L.J., Huang J.S., Krishnamoorti R. // Polym. Int. 1994. V. 33. P. 217.
8. Pitsikalis M., Siakali-Kioulafa E., Hadjichristidis N. // J. Polym. Sci., Polym. Physics. 1996. V. 34. № 2. P. 249.
9. Bruns W., Wilfried C. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 209.
10. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. // Методы элементоорг. химии, литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Кн. 1.
11. Zifferer G. // Macromol. Chem., Theory Simul. 1993. V. 2. P. 653.
12. Rein D.H., Rempp P., Lutz P. // J. Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 1. P. 569.
13. Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 748.
14. Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1084.
15. Madani A. E., Bellene J., Favier J.C., Hemery P., Sigwalt P. // Polym. Int. 1993. V. 31. № 2. P. 169.
16. Маркевич М.А., Кочетов Е.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1033.
17. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
18. Bywater S., Worsfold D.J. // Recent Advances in Anionic Polymerization / Ed. by Hogen-Esch T.E. New York: Elsevier, 1987. P. 109.
19. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурина С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.

## "Living" Chain Association during the Lithium-Initiated Polymerization: Dependence on the Chain Length and Effect on the Process Kinetics

Ya. I. Estrin

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The degree of the "living" chain association and the association-dissociation equilibrium constants were studied as functions of the propagating chain length during the lithium-initiated polymerization. The number of possible conformations of a starlike molecule was calculated for various numbers and lengths of star arms using the model of chains without self-intersections on a cubic lattice. It is established that the probability of existence of these chain conformations drops according to the power law with increasing chain length, the drop rate growing with the number of star arms. For the polymerization degrees below 1000, a change in the degree of association (dimer or trimer) with increasing chain length is low probable and has no significant effect upon the polymerization kinetics. The ratio between cyclic and acyclic associates of bifunctional macromolecules was studied as dependent on their length, with an allowance for the probability of cyclization. It is demonstrated that the fraction of cyclic forms must rapidly decrease according to a power law with increasing chain length. The fractions of the main types of bifunctional chain associates were calculated as functions of chain length were calculated taking into account the dimer and tetramer association equilibrium constants for poly(butadienyldilithium) macromolecules.