

УДК 541(64+127):542.952

МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ “ЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2000 г. Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак

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

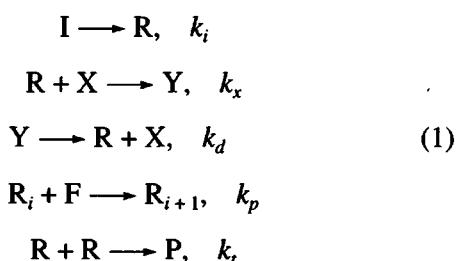
Поступила в редакцию 06.03.2000 г.
Принята в печать 06.06.2000 г.

Для описания кинетики “живой” радикальной полимеризации использован метод моментов, позволяющий решать кинетические задачи произвольной сложности: вещественное и иное инициирование, введение акцепторов радикалов или заранее синтезированных комплексов, мономер (олигомер) любой функциональности, обрыв по любому механизму. В качестве примера приведены результаты анализа процесса линейной полимеризации с вещественным инициированием и обрывом путем рекомбинации.

Математическому описанию процесса “живой” радикальной полимеризации посвящено довольно много работ [1–5]. В одних случаях использовали различные способы приближенного описания, вплоть до численного решения системы из 500 уравнений [2, 4], в других [1, 3] задачу решали путем компьютерного моделирования процесса методом Монте-Карло. В работе [5] применяли метод прямого суммирования бесконечной системы кинетических уравнений и решали уравнения для полученных таким образом моментов распределения. Этот подход пригоден только для описания линейной полимеризации.

Вместе с тем, можно получить точное решение для произвольного случая методом производящих функций [6]. Дифференциальные уравнения для моментов распределения получаются в этом случае автоматически. Покажем это на примере полимеризации с вещественным инициированием.

Схема кинетических уравнений имеет следующий вид:



Здесь I – инициатор, R – активный радикал, X – акцептор радикала, Y – “спящий” активный центр, F – функциональная группа, P – неактивная цепь.

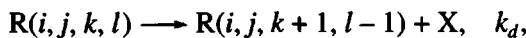
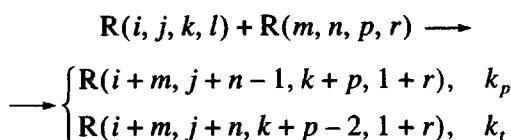
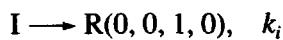
Введем производящую функцию $\Phi(\mathbf{q})$, где вектор \mathbf{q} представляет собой набор произвольных переменных q_1, q_2, q_3 и q_4 , каждая из которых относится к одному из параметров, характеризующих полимерную цепь, а именно, числу звеньев, числу функциональных групп (двойных связей), активных и “спящих” радикалов. Так, если числа соответствующих групп в макромолекуле $R(i, j, k, l)$ суть i, j, k, l , то

$$\Phi(\mathbf{q}) = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l q_1^i q_2^j q_3^k q_4^l R(i, j, k, l) \tag{2}$$

$\Phi(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=1} \equiv \Phi(I) = N$, общая концентрация частиц в системе (включая молекулы исходных мономера или олигомера), $\frac{\partial \Phi(I)}{\partial q_1} = \Phi_1 = M_0$ – общая концентрация мономерных звеньев (включая молекулы мономера), $\frac{\partial \Phi(I)}{\partial q_2} = \Phi_2 = F$ – общая концентрация функциональных групп, $\frac{\partial \Phi(I)}{\partial q_3} = \Phi_3 = R$ – общая концентрация активных радикалов, $\frac{\partial \Phi(I)}{\partial q_4} = \Phi_4 = Y$ – общая концентрация “спящих” радикалов.

Двойное дифференцирование приводит к появлению вторых моментов распределения макромолекул по всем параметрам и позволяет получить молекулярно-массовые характеристики системы в виде отношения моментов распределения.

Схема (1) для цепей $R(i, j, k, l)$ примет вид



приводя к системе дифференциальных уравнений

$$\frac{dR(0, 0, 1, 0)}{dt} = k_i I - R(0, 0, 1, 0)(k_p \Phi_2 + \\ + k_x X + k_t \Phi_3) + k_d R(0, 0, 0, 1)$$

$$\frac{dR(i, j, k, l)}{dt} = -R(i, j, k, l)\{k_p(k\Phi_2 + j\Phi_3) + \\ + k(k_x X + k_t \Phi_3) + k_d l\} + k_x X \cdot R(i, j, k+1, l-1) + \\ + k_d R(i, j, k-1, l+1) + k_p \sum_{m, n, p, r}^{i, j, k, l} R(m, n, p, r) \times \\ \times \{n(k-p)R(i-m, j-n+1, k-p, l-r) + \\ + p(j-n+1)R(i-m, j-n+1, k-p, l-r)\} \\ i, j, k, l = 1, 2, 3, \dots,$$

и с учетом выражения (2) – к дифференциальному уравнению для производящей функции

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial t} = k_i q_3 I + k_p \left\{ \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - q_3 F \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - \right. \\ \left. - q_2 R \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_2} \right\} + (q_4 - q_3) \left\{ k_x \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - k_d \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_4} \right\} + \\ + k_t \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - q_3 R \right\} \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3}$$

Отсюда система уравнений для первых и вторых моментов распределения выглядит следующим образом:

$$dI/dt = -k_i I$$

$$dN/dt = k_i I - k_p FR - 1/2 k_t R^2$$

$$dF/dt = -k_p FR$$

$$dR/dt = k_i I - k_x XR + k_d Y - k_t R^2$$

$$dY/dt = k_x XR - k_d Y$$

$$dM/dt = -fk_p MR$$

$$d\Phi_{11}/dt = 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2$$

$$d\Phi_{12}/dt = k_p (\Phi_{13} \Phi_{22} + \Phi_{12} \Phi_{23} - R \Phi_{12}) + k_t \Phi_{13} \Phi_{23}$$

$$d\Phi_{13}/dt = k_p (\Phi_{13} \Phi_{23} + \Phi_{12} \Phi_{33} + R \Phi_{12}) - \\ - k_x X \Phi_{13} + k_d \Phi_{14} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{13}$$

$$d\Phi_{14}/dt = k_p (\Phi_{13} \Phi_{24} + \Phi_{12} \Phi_{34}) + k_x X \Phi_{13} - \\ - k_d \Phi_{14} + k_t \Phi_{13} \Phi_{34}$$

$$d\Phi_{22}/dt = 2k_p (\Phi_{22} \Phi_{23} - R \Phi_{22}) + k_t (\Phi_{23})^2$$

$$d\Phi_{23}/dt = k_p ((\Phi_{23})^2 + \Phi_{22} \Phi_{23} - R \Phi_{23} + R \Phi_{22}) - \\ - k_x X \Phi_{23} + k_d \Phi_{24} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{23}$$

$$d\Phi_{24}/dt = k_p (\Phi_{23} \Phi_{24} + \Phi_{22} \Phi_{34} - R \Phi_{24}) + \\ + k_x X \Phi_{23} - k_d \Phi_{24} + k_t \Phi_{23} \Phi_{34}$$

$$d\Phi_{33}/dt = 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R) - 2k_x X \Phi_{33} + 2k_d \Phi_{34} + \\ + k_t (\Phi_{33} - 2R) \Phi_{33}$$

$$d\Phi_{34}/dt = 2k_p (\Phi_{24} \Phi_{33} + \Phi_{23} \Phi_{34} + R \Phi_{24}) + \\ + k_x X (\Phi_{33} - \Phi_{34}) - k_d (\Phi_{34} - \Phi_{44}) + k_t \Phi_{34} (\Phi_{33} - R)$$

$$d\Phi_{44}/dt = 2k_p \Phi_{24} \Phi_{34} + 2k_x X \Phi_{34} - 2k_d \Phi_{44} + k_t (\Phi_{34})^2$$

При нулевых условиях

$$\Phi_0(\mathbf{q}) = q_1 (q_2)^f M_0$$

$$I_0; \quad \Phi_0(I) = N_0 = M_0; \quad \Phi_2 = F_0 = f M_0; \quad X_0;$$

$$\Phi_3 = R = 0; \quad \Phi_4 = Y_0 = 0$$

$$\Phi_{11} = 0; \quad \Phi_{12} = 2M_0; \quad \Phi_{13} = 0; \quad \Phi_{14} = 0$$

$$\Phi_{22} = f(f-1)M_0;$$

$$\Phi_{23} = \Phi_{24} = \Phi_{33} = \Phi_{34} = \Phi_{44} = 0$$

Индексы обозначают частное дифференцирование по произвольной переменной q_i , f – функциональность мономера (олигомера). При этом $P_n = \frac{M_0 - M}{\Phi_0 - M}$, $P_w = 1 + \frac{\Phi_{11}}{M_0 - M}$.

Справедливость предлагаемого подхода продемонстрируем на примере монофункционального мономера (линейная полимеризация). Система при этом сильно упрощается:

$$\Phi(q) = q_1 q_2 M + q_3 \sum_i q_1^i R(i, 0, 1, 0) +$$

$$+ q_4 \sum_i q_1^i R(i, 0, 0, 1) + \sum_i q_1^i R(i, 0, 0, 0)$$

$$dI/dt = -k_i I$$

$$dN/dt = k_i I - k_p F R - 1/2 k_t R^2$$

$$dF/dt = -k_p F R$$

$$dR/dt = k_i I - k_x X R + k_d Y - k_t R^2$$

$$dY/dt = k_x X R - k_d Y$$

$$dM/dt = -f k_p M R$$

$$d\Phi_{11}/dt = 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2$$

$$d\Phi_{12}/dt = -k_p R \Phi_{12}$$

$$d\Phi_{13}/dt = k_p R \Phi_{12} - k_x X \Phi_{13} + k_d \Phi_{14} - k_t R \Phi_{13}$$

$$d\Phi_{14}/dt = k_x X \Phi_{13} - k_d \Phi_{14}$$

с начальными условиями

$$I_0; \quad \Phi_0 = N_0 = M_0; \quad \Phi_2 = F_0 = M_0; \quad X_0;$$

$$\Phi_3 = R = 0; \quad \Phi_4 = Y_0 = 0$$

$$\Phi_{11} = 0; \quad \Phi_{12} = M_0; \quad \Phi_{13} = 0; \quad \Phi_{14} = 0$$

Из самой структуры производящей функции линейного полимера ясно виден физический смысл смешанных производных: Φ_{12} представляет

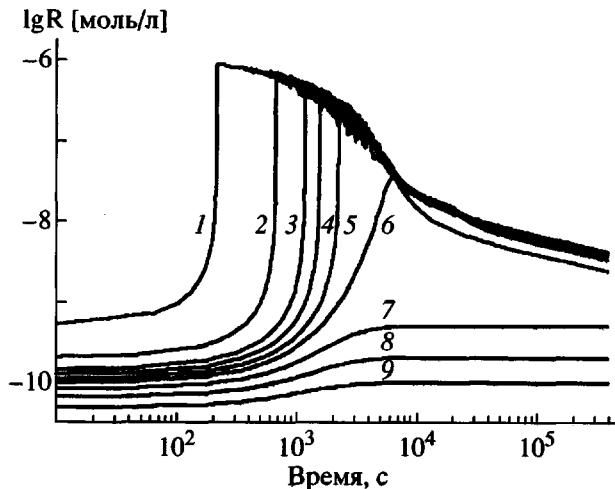


Рис. 1. Кинетика накопления активных радикалов. $[X_0] = 0.002$ (1), 0.005 (2), 0.006 (3), 0.008 (4), 0.009 (5), 0.010 (6), 0.012 (7), 0.015 (8) и 0.020 моль/л (9). $[I_0] = 0.010$ моль/л.

собой концентрацию мономера, Φ_{13} и Φ_{14} – массовую концентрацию полимерных цепей с активными и “спящими” радикалами соответственно.

Анализ последней системы показал, что при выбранном значении кинетических констант, а именно: $k_i = 10^{-3}$ с⁻¹, $k_x = 10^7$ л/моль с, $k_d = 10^{-3}$ с⁻¹, $k_p = 10^3$ л/моль с, $k_t = 10^7$ л/моль с, устойчивое численное решение возможно только при допущении стационарности по Φ_3 и Φ_{13} , которая устанавливается при глубине превращения менее 10^{-4} . Таким образом, это условие физически вполне оправдано: характерное время установления стационарного состояния по Φ_3 определяется величиной $(k_x \cdot X_0 + k_t \cdot R)^{-1} \approx 10^{-5}$ с, тогда как характерные времена расхода акцептора радикалов X, инициатора I и мономера M составляют $(k_x \cdot R_{ct})^{-1} = 10^3$, $k_i^{-1} = 10^3$ и $(k_p \cdot R_{ct})^{-1} = 10^5$ с соответственно ($R_{ct} \approx 10^{-10}$ моль/л).

На рисунках приведены кинетические кривые для стационарной концентрации радикалов (рис. 1), конверсии по мономеру (рис. 2), средней степени полимеризации P_n (рис. 3), а также отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисленной (индекс полидисперсности) $\gamma = P_w/P_n$ (рис. 4) для разных значений X_0 (при $I_0 = 10^{-2}$ моль/л).

Как видно из приведенных графиков, процесс полимеризации при $X_0 < I_0$ характеризуется наличием относительно небольшого по длительности периода индукции (порядка 10^2 – 10^3 с), во время

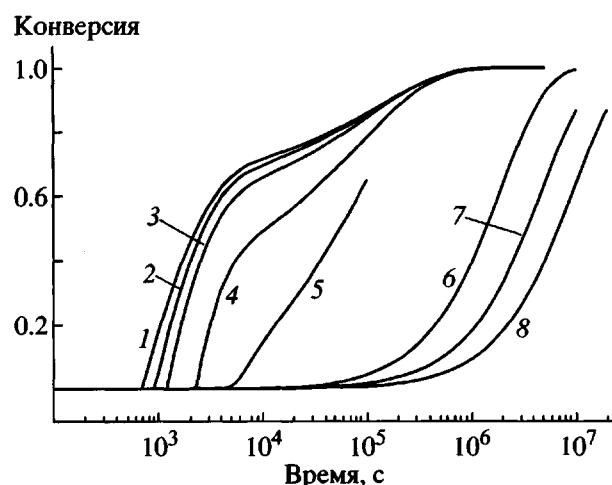


Рис. 2. Кинетика полимеризации. Концентрация акцептора 0.005 (1), 0.006 (2), 0.008 (3), 0.009 (4), 0.010 (5), 0.012 (6), 0.015 (7) и 0.020 моль/л (8).

которого концентрация активных радикалов крайне мала (10^{-12} – 10^{-10} моль/л). Начало интенсивного протекания полимеризации соответствует максимальному значению концентрации активных центров. К этому моменту стадия инициирования полностью заканчивается и соответствующее количество активных радикалов превращается в “спящие”. Это обстоятельство означает, что нет принципиальной разницы между двумя способами введения активных радикалов: путем вещественного инициирования или в виде промежуточ-

ного соединения типа Y, распадающегося затем на активный радикал и акцептор X.

В том случае, когда $X_0 > I_0$, индукционный период существенно возрастает при достижении опять-таки максимальной концентрации радикалов. Однако в последнем случае данная величина остается на низком уровне, много ниже, чем в предыдущем случае относительно низкой концентрации акцептора X_0 . Но именно при этом условии реализуется режим “живой” полимеризации: как видно из данных, приведенных на рис. 3 и 4, пропорциональность между степенью полимеризации и конверсией, а также равенство индекса полидисперсности единице имеет место как раз в этом случае. Таким образом, возможность появления “живых” цепей при радикальной полимеризации обусловлена именно низкой стационарной концентрацией активных радикалов, ведущей к значительному падению скорости бимолекулярной реакции обрыва по сравнению с реакцией роста цепи.

Интересно сравнить результаты предлагаемого подхода с решением, полученным в работе [2], в которой наряду с вещественным инициированием предполагалось наличие самоинициирования, скорость которого полагалась пропорциональной кубу концентрации мономера, $k_s \cdot M^3$. Ниже представлены результаты расчета с использованием предлагаемого подхода, причем в качестве кинетических констант были взяты следующие [2]:

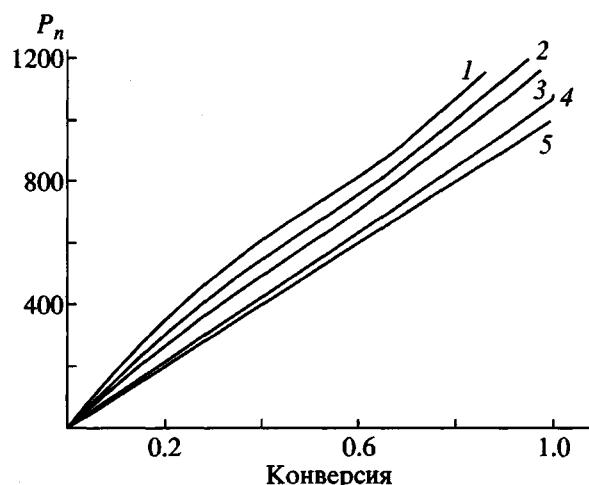


Рис. 3. Кинетика изменения средней степени полимеризации в ходе полимеризации. Концентрация акцептора 0.005 (1), 0.006 (2), 0.008 (3), 0.009 (4) и 0.01–0.02 моль/л (5).

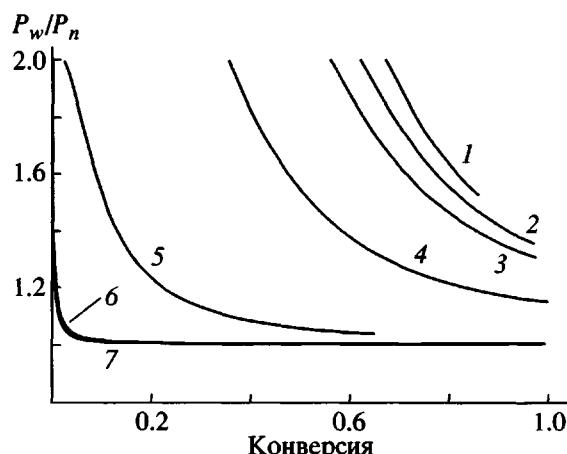


Рис. 4. Кинетика изменения полидисперсности полимера. Концентрация акцептора 0.005 (1), 0.006 (2), 0.007 (3), 0.009 (4), 0.010 (5), 0.012 (6) и 0.015–0.020 моль/л (7).



Рис. 5. Кинетика полимеризации, рассчитанная с использованием кинетических констант работы [2]. 1 – глубина превращения, 2 – концентрация инициатора, 3 – концентрация активных и 4 – "спящих" радикалов.

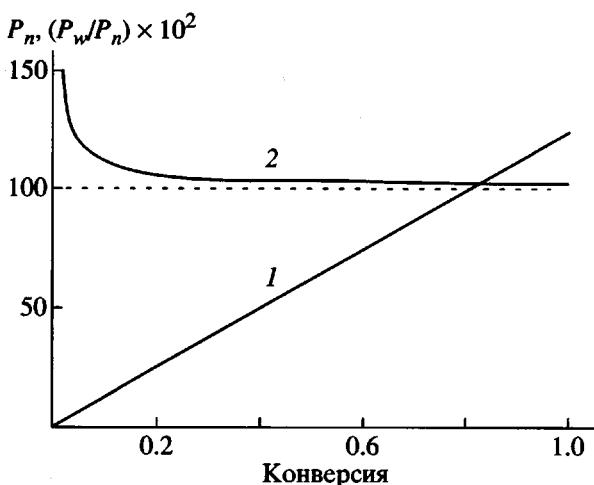


Рис. 6. Кривые изменения средней степени полимеризации (1) и индекса полидисперсности (2) в ходе процесса.

$k_s = 2 \times 10^{-10} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$, $k_i = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, при начальной концентрации инициатора $4 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$, $k_x = 10^8 \text{ л/моль с}$ при начальной концентрации акцептора радикалов $8 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$, $k_d = 5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_t = 10^8 \text{ л/моль с}$, $k_p = 2 \times 10^3 \text{ л/моль с}$.

Сравнение данных, приведенных на рис. 5 и 6, с результатами работы [2] свидетельствует об их соответствии друг другу; в обоих случаях реализуется режим "живой" полимеризации (P_n пропорциональна конверсии, индекс полидисперсности практически равен единице) и полимеризация протекает интенсивно в интервале времен 10^4 – 10^6 с. Однако наблюдаются и некоторые количественные различия в характере накопления активных и "спящих" радикалов: согласно работе [2], концентрация активных радикалов проходит через максимум, тогда как по нашим данным в исследованном интервале времени эта величина стремится к некоторому предельному значению; перегиба, характерного для кривой накопления "спящих" радикалов, полученного в работе [2], мы также не наблюдали. Возможно, эти различия как раз и обусловлены различиями в методиках расчета: в данной работе обоснованно применялся принцип стационарности, а в работе [2] в качестве приближения использовалось разложение функции $R(t)$ по степеням времени t .

Таким образом, предлагаемый подход позволяет решать задачи различной сложности, включая кинетику трехмерной полимеризации полифункциональных мономеров. В принципе возможно использование данного подхода и для решения задач сополимеризации, однако при этом существенно будет возрастать сложность системы уравнений.

Авторы выражают благодарность Г.В. Королеву за участие в обсуждении постановки задачи и результатов ее решения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greszta D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7661.
2. Fischer H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
3. He J., Zhang H., Chen J., Yang Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8010.
4. Johnson C.H.J., Moad G., Solomon D.H., Spurling T.H., Vearing D.J. // Aust. J. Chem. 1990. V. 43. № 7. P. 1215.
5. Zhu S., Wang W.-J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 2. P. 961.
6. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.

Method of Mathematical Description of the Kinetics of Living Radical Polymerization

T. F. Irzhak and V. I. Irzhak

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The kinetics of living radical polymerization is described by the method of moments, which allows one to solve the kinetic problems of various complexity: material and other initiation, introduction of radical acceptors or previously synthesized complexes, monomers (oligomers) of any functionality, and any mechanism of chain termination. As an example, the process of linear polymerization with a material initiation and chain termination by recombination is analyzed.