

УДК 541.64:542.952

## КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ “ЖИВОЙ” ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2001 г. Г. В. Королев, Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак

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

Поступила в редакцию 05.07.2000 г.

Принята к печати 25.07.2000 г.

Найдены соотношения, устанавливающие связь между величиной критической конверсии гелеобразования  $\alpha_c$  и условиями “живой” трехмерной полимеризации: инициирование мгновенное (концентрация инициатора), медленное (скорость инициирования), передача цепи. Сопоставление расчетных величин  $\alpha_c$  для “живой” и обычной полимеризации показывает, что переход к режиму “живых” цепей сопровождается сдвигом значений  $\alpha_c$  в сторону больших глубин превращения не менее, чем на порядок. Проведено также сопоставление с экспериментом и сделан вывод, что указанный сдвиг пригоден для использования в качестве теста на возникновение режима “живых” цепей в ходе трехмерной радикальной полимеризации.

Хорошо известны соотношения, определяющие величину критической конверсии (точки гелеобразования) при трехмерной поликонденсации и сополиконденсации [1]. Однако в случае трехмерной полимеризации дело обстоит иначе. Расчетные формулы, учитывающие кинетические параметры полимеризационного процесса (скорости инициирования  $w_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_{tr}$  и т.д.), базируются на некоторых, по существу эмпирических, предположениях. Так, в работах [2–4] в качестве критерия гелеобразования принято условие  $dN/dt = 0$ , т.е. требование обращения в бесконечность среднечисленной ММ. Практически то же условие лежит в основе соотношения

$$\alpha_c = \frac{(k_t w_i)^{1/2}}{(n-1) k_p M_0}, \quad (1)$$

полученного в очень грубом приближении для случая трехмерной полимеризации мономеров (олигомеров), содержащих в молекуле  $n$  двойных связей, при концентрации  $M_0$  [5–7].

Более реалистическое требование обращения в бесконечность более высоких моментов ММР

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33285а).

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

(среднемассовой ММ) лежит в основе соотношения [8]

$$\alpha_c = \frac{\{(k_t + k_t^1)R + k_m M\}^2}{k_p M \{(3k_t + 2k_t^1)R + 2k_m M\}}, \quad (2)$$

где  $k_t$ ,  $k_t^1$ ,  $k_m$  – константы обрыва цепи путем диспропорционирования, рекомбинации и передачи цепи через мономер, R – стационарная концентрация радикалов.

Однако все эти соотношения дают слишком заниженные значения для критической конверсии при трехмерной радикальной полимеризации, что связывают обычно с интенсивным протеканием реакции внутримолекулярной циклизации [1], которое в свою очередь обусловлено “мгновенным” образованием относительного малого числа больших макромолекул в растворе мономера (разбавленный раствор).

Вместе с тем, возникает сомнение, не является ли это расхождение результатом некорректности указанных предположений. На основе достижений в области “живой” радикальной полимеризации [9] появилась реальная возможность трансформировать механизм полимеризации таким образом, что в системе осуществляется медленный рост большого числа цепей. В этом случае можно ожидать, что реакция циклизации не будет играть

столь трагическую роль, и проведение трехмерной полимеризации в режиме "живых" цепей [10–12] должно привести к формированию густосетчатых макромолекулярных структур, резко отличающихся по топологии и морфологии от полимеров, образующихся при стандартном способе проведения радикальной полимеризации. Вместе с тем появляется возможность для сравнения расчетных формул для критической конверсии с экспериментом. Это тем более необходимо, поскольку при трехмерной полимеризации есть проблема тестирования полимеризационного процесса: при невозможности определения MMP величина критической конверсии (точка геля) может быть одним из немногих параметров, доступных для экспериментальной проверки. Естественно, что для этого необходимо получить соотношения, связывающие критическую конверсию гелеобразования  $\alpha_c$  с кинетическими параметрами полимеризации.

В настоящем сообщении предложенный в работе [13] метод описания кинетики "живой" радикальной полимеризации применен для решения более сложной задачи: численным методом найдены соотношения, определяющие величину критической конверсии при трехмерной полимеризации. Рассмотрены четыре варианта полимеризационного процесса с возрастающей степенью сложности.

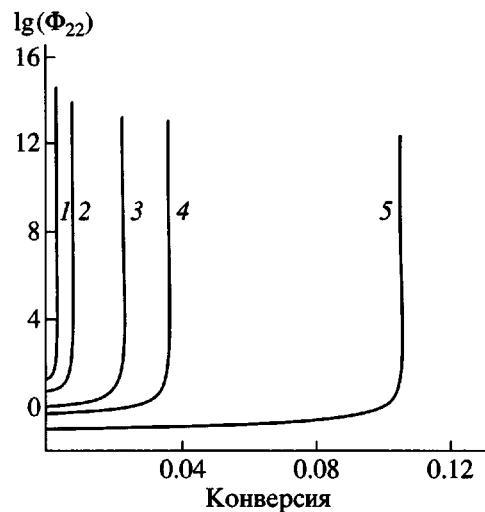
## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для начала обратимся к схеме "живой" полимеризации без учета реакций линейного (обратимого) и квадратичного обрыва.

Полная система уравнений в этом случае имеет вид

$$\begin{aligned} dI/dt &= -k_i I \\ dN/dt &= k_i I - k_p FR + k_x XR \\ dF/dt &= -k_p FR \\ dR/dt &= k_i I \\ dX/dt &= -k_x XR \\ d\Phi_{11}/dt &= 2k_p \Phi_{11}(\Phi_{12} - R) \\ d\Phi_{12}/dt &= k_p \Phi_{11}(\Phi_{22} + R) + \Phi_{12}(\Phi_{12} - R) - k_x X \Phi_{12} \\ d\Phi_{22}/dt &= 2k_p \Phi_{12}(\Phi_{22} + R) - 2k_x X \Phi_{22} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь I – инициатор; N – общее число цепей, включая мономеры и активные центры "нулевой" длины; R – активные центры; X – агент передачи цепи;  $\Phi_{11}$ ,  $\Phi_{12}$  и  $\Phi_{22}$  – вторые моменты рас-



**Рис. 1.** Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности  $\Phi_{22}$  при мгновенном инициировании.  $I_0 = 10^{-3}$  моль/л.  $\Phi_{22}(0) = 20$  (1), 5 (2), 1 (3), 0.5 (4) и 0.1 моль/л (5).

пределения по числу мономерных звеньев (индекс 1) и функциональности (индекс 2).

Условием гелеобразования является обращение второго момента в бесконечность, т.е. то значение конверсии, при котором  $\Phi_{22} \rightarrow \infty$ . Как показывает расчет, эта точка действительно выражена весьма определенно. На рис. 1 показано, как меняется величина  $\Phi_{22}$  с глубиной превращения. Видно, что переход от конечного к бесконечному значению происходит в очень узком интервале глубин превращения.

Важнейшим фактором, определяющим условие гелеобразования, в случае поликонденсации является средневесовая функциональность мономеров. Очевидно, что и в случае полимеризационного процесса этот параметр будет иметь решающее значение. В качестве параметра, характеризующего функциональность исходной системы рассматривается величина  $\Phi_{22} = \sum i(i-1)m_i$ , где  $m_i$  – исходная концентрация  $i$ -функционального мономера. Задача заключается в том, чтобы найти, какую роль при этом играют кинетические параметры полимеризации – инициирование, передача цепи, обрыв цепи.

Величина  $\Phi_{22}$  зависит только от концентрации полифункциональных мономеров. Если состав реакционной смеси меняется путем изменения соотношения моно- и бифункциональных мономеров, то величины концентрации функциональных групп  $F_0$  и  $\Phi_{22}$  определяются простыми соотноше-

Зависимость величины критической конверсии от распределения мономеров по функциональности ("живая" полимеризация с мгновенным инициированием;  $I_0 = 10^{-3}$  моль/л)

$F_0$	$\Phi_{22}$	$\alpha_c$
20	0.2	0.0708
20	2.0	0.0224
20	20	0.0071
10	0.2	0.0708
10	2.0	0.0224
10	20	0.0071
2	0.2	0.0708
2	2.0	0.0224
2	20	0.0071

ниями  $F_0/N = 1 + \gamma$ ,  $\Phi_{22} = 2\gamma$ , где  $\gamma$  – доля молекул бифункционального мономера.

Если функциональность реакционной смеси варьируется путем введения полифункциональ-

ного (больше 2) мономера,  $F_0$  в этом случае может быть постоянной, тогда как  $\Phi_{22}$  будет сильно меняться.

Как видно из данных, приведенных в таблице, критическая глубина превращения не зависит от величины  $F_0$  и зависит при прочих равных условиях только от  $\Phi_{22}$ .

В работе рассмотрены четыре случая: мгновенное и медленное инициирование в отсутствие передачи цепи и при наличии передачи цепи.

В первом варианте принято, что  $k_p = 1$ , все остальные константы равны нулю.

На рис. 2а представлены результаты расчета. Как видно, величина критической конверсии пропорциональна  $\sqrt{\Phi_{22}}$  и тем выше, чем выше концентрация инициатора. Анализ всей суммы данных показал (рис. 2б), что с достаточно высокой точностью выполняется условие

$$\frac{\alpha_c^2}{I_0} \Phi_{22} = 1 \quad (4)$$

Поскольку глубина превращения  $\alpha$  есть не что иное как вероятность превращения функциональной группы, а  $\Phi_{22}$  – концентрация функциональных групп, принадлежащих полифункциональным мономерам ( $i > 1$ ), соотношение (4) может быть интерпретировано как следующее условие: точка гелеобразования определяется как та конверсия, при которой прореагировала по крайней мере еще одна функциональная группа полифункционального мономера, входящего в полимерную цепь. Другими словами, условие (4) определяет момент возникновения связи между макромолекулами.

На рис. 2а точками отмечены результаты, полученные в работе [14] для "живой" радикальной полимеризации. Хотя полного соответствия между расчетом и экспериментом не наблюдается, все же результаты достаточно близкие. Возможно, разница обусловлена тем, что, несмотря на "живой" характер полимеризации, экспериментальные данные относятся все же к радикальному типу процесса, т.е. к тому случаю, когда имеет место как квадратичный обрыв, так и главным образом обратимый линейный обрыв цепей. Отметим, что попытка использовать для расчета критической конверсии формулу, аналогичную выражению (2), оказалась неудачной [14].

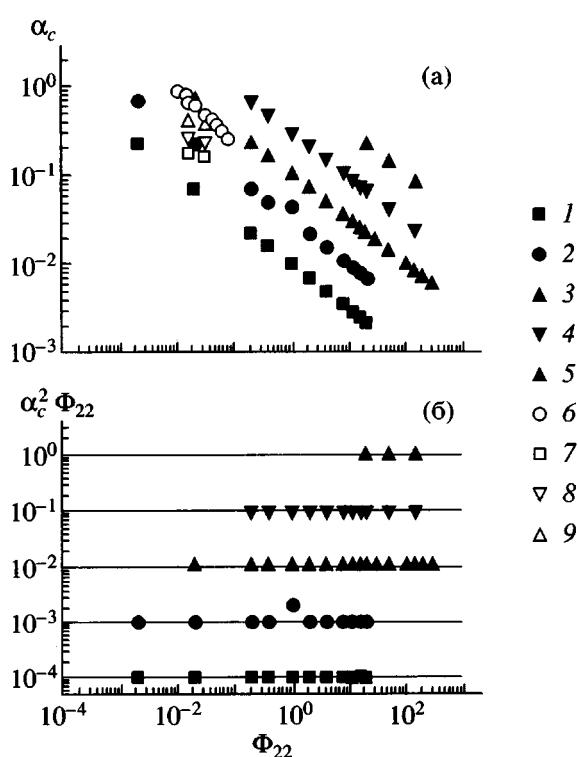


Рис. 2. Зависимость величины критической конверсии  $\alpha_c$  (а) и первого инварианта (уравнение (4)) (б) от  $\Phi_{22}(0)$  (моль/л) при мгновенном инициировании.  $I_0 = 10^{-4}$  (1),  $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $10^{-1}$  (4), 1 (5), 0.023 (6), 0.0061 (7), 0.0099 (8) и 0.034 моль/л (9). 1–5 – результаты расчета, 6–9 – данные работы [14].

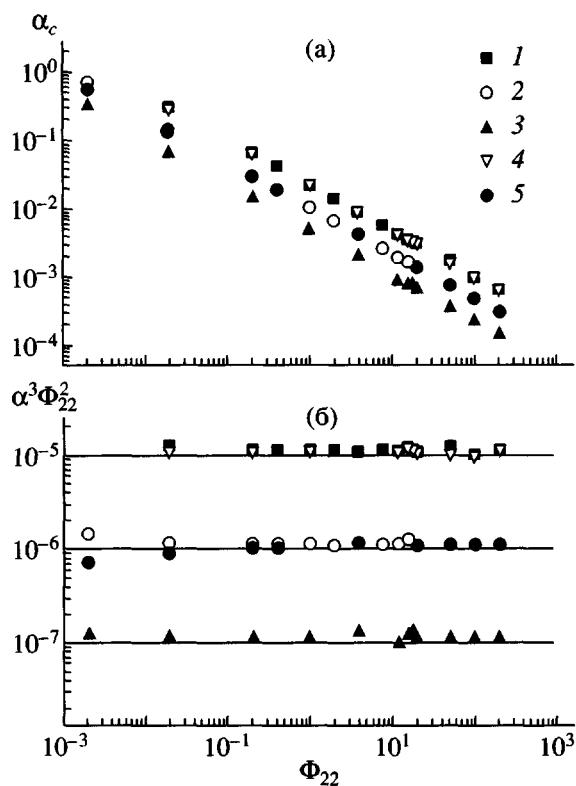


Рис. 3. Зависимость величины критической конверсии  $\alpha_c$  (а) и второго инварианта (уравнение (5)) (б) от  $\Phi_{22}(0)$  (моль/л) при медленном инициировании.  $I_0 = 1$  (1),  $10^{-1}$  (2),  $10^{-2}$  (3, 4) и  $10^{-3}$  моль/л (5).  $k_i/k_p = 10^{-5}$  (1–3) и  $10^{-3}$  моль/л (4, 5).

Второй случай предполагает, что  $k_i$  и  $k_p$  не равны нулю. Результаты расчета представлены на рис. 3. Анализ всей суммы данных показал, что с достаточно высокой точностью выполняется соотношение

$$\frac{k_p}{k_i} \frac{\alpha_c^3}{I_0} \Phi_{22}^2 \approx 1 \quad (5)$$

Произведение  $\alpha_c^3 \Phi^2$  соответствует связыванию за счет полифункциональных мономеров трех макромолекул. Комбинация кинетических констант  $k_i I_0 / k_p$  определяет относительную скорость образования цепей. Таким образом, условие (5) физически представляет собой кинетический критерий для возникновения более сложных разветвленных структур с более чем одной сшивкой, приходящихся на одну цепь.

На рис. 4а и 5а приведены результаты расчета по зависимости критической конверсии от второго момента распределения по функциональности в условиях протекания передачи цепи. Как видно, в обоих случаях, как при мгновенном, так и при медленном инициировании, в присутствии агента передачи зависимости отклоняются от прямолинейности (в логарифмических координатах, т.е. от определяемых равенствами (4) и (5) степенно-

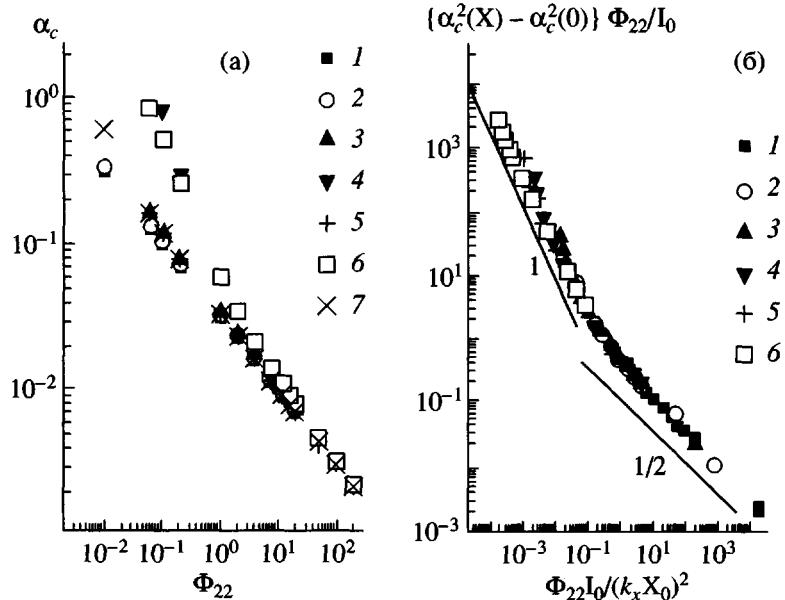
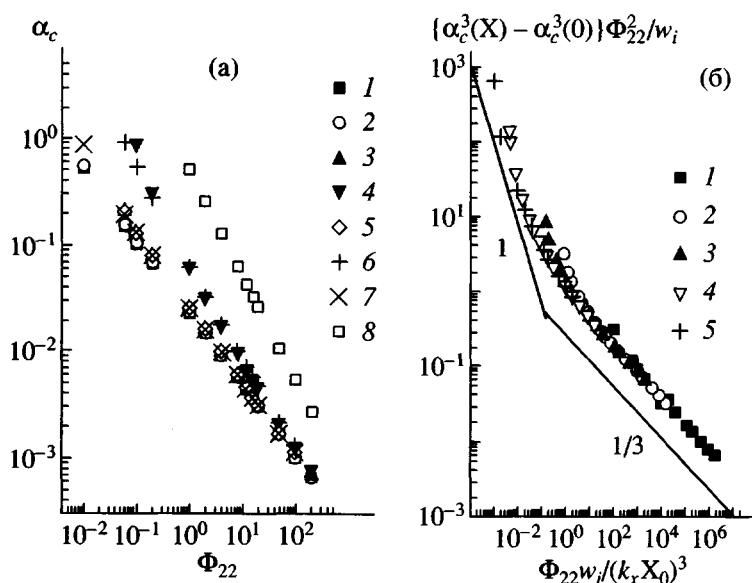


Рис. 4. Зависимость величины критической конверсии  $\alpha_c$  (а) и первого инварианта (уравнение (4)) (б) от  $\Phi_{22}(0)$  (моль/л) при мгновенном инициировании и передаче цепи.  $I_0 = 10^{-4}$  моль/л. а:  $X_0 = 0$  (1), 1 (2–4, 6),  $10^{-1}$  (5) и  $10^{-2}$  моль/л (7).  $k_x/k_p = 10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $10^{-1}$  (4–6) и 1 (7). б:  $X_0 = 1$  моль/л.  $k_x/k_p = 10^{-3}$  (1),  $5 \times 10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $5 \times 10^{-2}$  (4),  $10^{-1}$  (5) и 0.5 (6).



**Рис. 5.** Зависимость величины критической конверсии  $\alpha_c$  (а) и второго инварианта (уравнение (5)) (б) от  $\Phi_{22}(0)$  (моль/л) при медленном инициировании и передаче цепи.  $w_i = 10^{-4}$  (1), 1 (2–4, 8),  $10^{-1}$  (5, 6) и  $10^{-2}$  (7).  $k_x/k_p = 10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $10^{-1}$  (4, 5); 1 (6–8). б:  $X_0 = 1$  моль/л.  $k_x/k_p = 10^{-3}$  (1),  $5 \times 10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $5 \times 10^{-2}$  (4) и  $10^{-1}$  (5).

го закона) тем в большей степени, чем выше интенсивность реакции передачи цепи. Вместе с тем оказывается, что в случае мгновенного инициирования инвариант (4) является однозначной

функцией комбинации  $\frac{\Phi_{22}I_0}{(k_x X_0/k_p)^2}$ , а в случае медленного инициирования —  $\frac{\Phi_{22}w_i}{(k_x X_0/k_p)^3}$ , где  $w_i \equiv \frac{k_i I_0}{k_p}$ .

Как видно из данных, приведенных на рис. 4б и 5б, в обоих случаях криволинейная зависимость переходит в прямолинейную в предельных случаях при больших значениях  $\alpha_c$  (при малых значениях  $\Phi_{22}$  и интенсивной передаче цепи) и малых значениях  $\alpha_c$  (больших значениях  $\Phi_{22}$  и низкой интенсивности реакции передачи цепи).

При больших значениях  $\alpha_c$  оба случая дают одну и ту же зависимость

$$\alpha_c \frac{k_p \Phi_{22}}{k_x X_0} \sim 0.5 \quad (6)$$

Физический смысл соотношения (6) абсолютно понятен: интенсивная передача цепи, приводящая к образованию достаточно коротких цепей и соответственно повышающая величину критической концентрации, сводит к нулю значение спо-

соба инициирования. При этом справедливым оказывается простое условие: точка геля определяется скоростью образования сшивок, приходящихся на одну цепь.

В случае низкого значения величины критической конверсии при любом способе инициирования оказывается, что инварианты (4) и (5) пропорциональны скорости передачи цепи

$$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \sim 1 + 0.32 \frac{k_x X_0}{k_p (\Phi_{22} I_0)^{1/2}} \quad (7)$$

и

$$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2}{w_i} \sim 1 + 0.9 \frac{k_x X_0}{k_p (\Phi_{22} w_i)^{1/3}} \quad (8)$$

Формулы (7) и (8) определяют условие гелеобразования для случая сополимеризации монофункционального с полифункциональным мономером с относительно невысоким содержанием последнего. Следует отметить, что для интересного с практической точки зрения случая трехмерной полимеризации бифункционального мономера с относительно невысокой интенсивностью реакции передачи цепи значение имеют формулы (5) и (6).

Таким образом, полученные соотношения, связывающие величину критической конверсии с кинетическими параметрами "живой" полимеризации, свидетельствуют о том, что нельзя руководствоваться простыми соображениями типа  $\alpha_c P_w = 1$ . Влияние кинетических особенностей полимеризации оказывается гораздо более сложным, и есть необходимость внимательного анализа всей кинетической схемы процесса в каждом отдельном случае.

В заключение сопоставим величину  $\alpha_c$  в случае обычной и "живой" трехмерной радикальной полимеризации, например, для сополимеризации диметакрилатов со стиролом. Эта сополимеризационная система с мольным соотношением метакрильных и стирольных двойных связей 1 : 1 в исходной смеси изучена [12] как в обычном режиме, так и в режиме "живых" цепей с медленным инициированием. Получены следующие экспериментально измеренные величины  $\alpha_c \equiv (\alpha_{\text{эксп}})$ :  $(\alpha_{\text{эксп}}) < 10^{-2}$  (обычный режим) и  $(\alpha_c)_{\text{эксп}} > 10^{-1}$  (режим "живых" цепей). Скорость инициирования  $w_i = 10^{-8}$  мол/л с в обоих случаях была одинаковой. Расчетные значения  $\alpha_c$  оценим по формулам (1) и (5) с использованием следующих численных значений входящих в них параметров:  $k_p = 10^3$ ,  $k_t = 10^6$  л/моль с [6, 7],  $n = 1.5$ ,  $\Phi_{22} = 10$ ,  $[M_0] = 10$ ,  $[I] = 10^{-2}$  мол/л [12],  $k_i = 10^{-3}$  с [9]. Тогда при обычной сополимеризации  $\alpha_c < 10^{-5}$ , а для "живой"  $\alpha_c = 5 \times 10^{-4}$  (знак меньше вместо знака равенства в первом случае взят потому, что по соотношению (1) можно определить лишь верхнюю границу величины  $\alpha_c$ ). Таким образом, и расчетные и экспериментальные значения  $\alpha_c$  в случае перехода от режима обычной радикальной полимеризации к режиму "живых" цепей сдвигаются в сторону больших величин не менее, чем на порядок. Сильное отличие расчетных значений  $\alpha_c$  от экспериментальных  $(\alpha_c)_{\text{эксп}}$ , легко объяснимо в рамках известного влияния процессов циклизации, конкурирующих с поперечным сшиванием макромолекул и сдвигающих  $\alpha_c$  в сторону больших величин.

Поскольку интенсивность циклизации определяется конформационными особенностями макромолекул, образующихся в ходе полимеризационного процесса, можно полагать, что сдвиг  $\alpha_c$  за счет циклизации при "живой" полимеризации не сильно отличается от величины сдвига при обычной полимеризации. Поэтому факт смещения  $\alpha_c$  от величин, не отличимых от нуля (в пределах погрешностей известных методов измерения крити-

ческой конверсии гелеобразования), до значений, превышающих  $10^{-1}$  и вполне доступных для экспериментальных измерений, можно рассматривать в качестве убедительного теста на возникновение режима "живых" цепей в процессе трехмерной радикальной полимеризации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
2. Творогов Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1919.
3. Творогов Н.Н., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1274.
4. Творогов Н.Н., Кондратьева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1550.
5. Королев Г.В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризующихся олигомеров. Черноголовка, 1977. Т. 1. С. 144.
6. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
7. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
8. Кучанов С.И., Письмен Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2035.
9. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447–475.
10. Kannurpatti A.R., Anseth J.W., Bowman C.N. // Polymer. 1998. V. 39. № 12. P. 2507.
11. Kannurpatti A.R., Anderson K.J., Anseth J.W., Bowman C.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 14. P. 2297.
12. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. (в печати).
13. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2137.
14. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32 № 1. P. 95.

**Critical Conversion during Three-dimensional Living Polymerization****G. V. Korolev, T. F. Irzhak, and V. I. Irzhak**

*Institute of Energy Problems in Chemical Physics (Chernogolovka Branch), Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Relations between the critical conversion of gelation  $\alpha_c$  and the conditions of living three-dimensional polymerization, such as the initiator concentration, rate of initiation, and chain transfer, were obtained. A comparison of the calculated values of  $\alpha_c$  for the living and conventional polymerization shows that, for living polymerization,  $\alpha_c$  is shifted to higher conversions by not less than an order of magnitude. The calculation results were compared with experimental data, and it was concluded that this shift can be used as a criterion of onset of the living-chain regime in the course of a three-dimensional radical polymerization.