

УДК 541(64+515).539.199.5

## РАСЧЕТ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ МЕТОДОМ “ЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2007 г. С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королев

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.

Принята в печать 03.08.2006 г.

Проведены численные расчеты кинетической модели синтеза гиперразветвленных полимеров методом “живой” радикальной полимеризации и получены аналитические выражения, позволяющие прогнозировать максимальный выход и такие топологически значимые параметры гиперразветвленных полимеров, как частота разветвления, число “живых” концов, мономерных звеньев и кратных связей на макромолекулу, а также конверсию, при которой наблюдается гелеобразование. Модель базируется на использовании разветвляющего мономера  $M_m$ , содержащего  $m \geq 2$  полимеризационноспособных связей в молекулах, в сочетании с мономером  $M_1$ , способным образовывать лишь линейные цепи.

В настоящее время метод “живой” радикальной полимеризации достаточно широко используется для синтеза гиперразветвленных полимеров (**ГРП**) – особого класса высокомолекулярных соединений, представляющих интерес в качестве высокоэффективных модификаторов в области полимерного материаловедения [1].

Прогнозирование результатов синтеза является важной теоретической задачей, решению которой пока еще уделяется недостаточное внимание исследователей. В настоящее время решена [2] лишь одна из задач – прогнозирование предельно достижимых выходов синтеза ГРП в процессах “живой” радикальной полимеризации путем расчета критической конверсии  $C_{kp}$  методом моментов в численном виде с последующим обобщением полученных результатов в виде формул, связывающих величину  $C_{kp}$  с кинетическими параметрами.

Величина  $C_{kp}$  (гель-точка) является верхней границей существования макромолекул, образующихся в ходе “живой” радикальной полимеризации в виде гиперразветвленных топологических структур. Выше  $C_{kp}$  они сшиваются в непрерывную трехмерную сетчатую структуру (гель).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32543).

E-mail: oligo@icp.ac.ru (Курочкин Сергей Александрович).

Цель настоящей работы – расчет и соответственно прогнозирование некоторых топологически значимых параметров ГРП, образующихся в процессах “живой” радикальной полимеризации, таких как частота разветвления, число мономерных звеньев, узлов, кратных связей и “живых” концевых звеньев в макромолекулах. При этом для расчетов в качестве исходных данных используются лишь легко контролируемые параметры: исходные концентрации мономеров, агентов “живой” радикальной полимеризации и величина конверсии ( $C$ ), до которой проводится полимеризация.

### ИСХОДНАЯ МОДЕЛЬ

В настоящее время для синтеза ГРП процесс “живой” радикальной полимеризации используется в различных вариантах [1] с участием мономеров сложной химической структуры, специально синтезируемых для этой цели. В данном сообщении рассмотрен простейший вариант, базирующийся на использовании разветвляющего мономера  $M_m$ , содержащего  $m \geq 2$  полимеризационноспособных кратных связей в молекулах, в сочетании с мономером  $M_1$  ( $m = 1$ ), способным образовывать лишь неразветвленные (линейные) цепи. При этом выбранный сомономер  $M_1$  должен быть близок по реакционной способности к  $M_m$  (например, пárы поливинильный олигоэфир(мет)акрилат  $M_m +$  моновинильный (мет)акрилат  $M_1$  или дивинилбензол  $M_2 +$  стирол  $M_1$ ).

Рассматривается самый распространенный вариант “живой” радикальной полимеризации – процесс, базирующийся на применении схемы обратимого ингибиования (схема (4)).

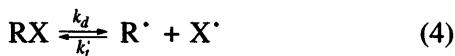
Инициирование цепи гомолитическим разложением вещественного инициатора I (органический пероксид),  $w_i = k_i[\Pi]$  или  $w_i$  – скорость термического самоинициирования мономера, например, стирола:



Рост цепи:



Обратимое ингибиование путем временной дезактивации растущей полимерной цепи R акцептором X (нитроксил или органокомплекс металла переменной валентности):



Квадратичный обрыв цепи, Р – “мертвый” полимер:



Здесь буквой М обозначены оба мономера ( $M_m$  и  $M_1$ ) в силу их близкой реакционной способности.

Процесс по схеме (1)–(5) протекает в режиме “живой” радикальной полимеризации при условии, что доля “мертвых” цепей Р, накопившихся к концу полимеризационного процесса, пренебрежимо мала по сравнению с долей “живых” цепей RX. Это условие обеспечивается выбором соответствующей комбинации численных значений констант скорости  $k_d$ ,  $k'_i$  и  $k_t$ , который в свою очередь определяется природой вещества X, выбранного в качестве агента “живой” радикальной полимеризации [3].

### РАСЧЕТНЫЙ АППАРАТ

Число звеньев  $P_n$  в макромолекулах ГРП, образующихся по схеме (1)–(5), т.е. средняя длина материальной цепи определяется отношением числа звеньев мономера, вошедших в состав полимера к моменту времени  $t$ , к числу макромолекул:

$$P_n = \frac{C[M]_0}{[MOL]}, \quad (6)$$

где  $C$  – конверсия в момент времени  $t$ ;  $[M]_0$  – начальная концентрация двойных связей мономеров, моль/л;  $[MOL]$  – концентрация макромолекул, образованных в полимеризационной системе к моменту времени  $t$ , моль/л.

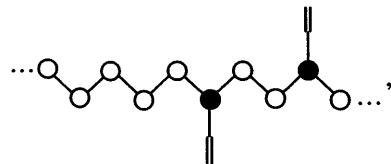
Поскольку в процессах “живой” радикальной полимеризации практически все цепи находятся в виде RX с самого начала полимеризационного процесса и начинают расти одновременно (“мгновенное” инициирование) с одинаковыми скоростями [3], величина  $[MOL]$  с точностью до очень небольшого вклада “мертвых” цепей равна выбранной исходной концентрации агента X:

$$[MOL] \approx [RX]_0 = [X]_0 \quad (7)$$

В результате

$$P_n = \frac{C[M]_0}{[X]_0}$$

Но такая ситуация реализуется, когда в реакционной системе присутствует только моновинильный мономер  $M_1$ . Если в систему добавить поливинильный мономер  $M_m$ , то это приведет к соединению растущих макромолекул поперечными связями. Рассмотрим ситуацию, когда в системе имеется добавка  $M_2$  ( $m = 2$ ). Схематически фрагмент макромолекулы с “подвешенными” двойными связями выглядит следующим образом:



где светлые кружки – звенья  $M_1$ , темные – звенья  $M_2$ .

Очевидно, что каждая прореагировавшая “подвешенная” двойная связь будет приводить к объединению (шиванию) двух макромолекул в одну и соответственно к образованию одного узла У. Следовательно, при условии, что образование больших и малых циклов не учитывается, вместо равенства (7) в данном случае будем иметь

$$[MOL] \approx [X]_0 - [U]$$

Концентрация узлов в момент времени  $t$  определяется интегралом

$$[U] = \int_0^t k_p[R][M'_2]dt \quad (8)$$

Здесь  $[M'_2]$  – концентрация “подвешенных” двойных связей, моль/л. Реакционную способность “подвешенных” двойных связей полагаем близкой к реакционной способности всех остальных винильных групп в  $M_2$  и  $M_1$ , т.е. величина  $k_p$  в схеме (1)–(5) имеет одно значение.

Концентрация радикалов R из указанной схемы в стационарном приближении определяется уравнением

$$[R] = \sqrt{w_i/k_t}, \quad (9)$$

подставляя которое в выражение (8) получим

$$[Y] = k_p \sqrt{w_i/k_t} \int_0^t [M'_2] dt \quad (10)$$

Скорость изменения концентрации “подвешенных” двойных связей  $[M'_2]$  описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d[M'_2]}{dt} = 2k_p \sqrt{w_i/k_t} [M_2] - k_p \sqrt{w_i/k_t} [M'_2] \quad (11)$$

Первое слагаемое в нем отвечает за накопление “подвешенных” двойных связей в результате реакции по одной из двух двойных связей  $M_2$ , а второе – за расход “подвешенных” двойных связей в результате реакции роста цепи, приводящей к образованию узла.

Концентрацию  $M_2$  находим, решив дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d[M_2]}{dt} &= -2k_p \sqrt{w_i/k_t} [M_2] \\ [M_2] &= [M_2]_0 e^{-2k_p \sqrt{w_i/k_t} t} \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда, учитывая выражение (12) при решении линейного дифференциального уравнения первого порядка (11), получим

$$[M'_2] = 2[M_2]_0 e^{-k_p \sqrt{w_i/k_t} t} - 2[M_2]_0 e^{-2k_p \sqrt{w_i/k_t} t} \quad (13)$$

Подставляя выражение (13) в формулу (10) находим, что концентрация узлов в момент времени  $t$  равна

$$[Y] = [M_2]_0 (e^{-2k_p \sqrt{w_i/k_t} t} - 2e^{-k_p \sqrt{w_i/k_t} t} + 1) \quad (14)$$

Чтобы связать время  $t$  с конверсией  $C$ , решим дифференциальное уравнение, определяющее скорость полимеризации согласно схеме (1)–(5):

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \sqrt{w_i/k_t} [M]$$

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k_p \sqrt{w_i/k_t} t$$

Так как

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - C,$$

время

$$t = -\frac{\ln(1-C)}{k_p \sqrt{w_i/k_t}} \quad (15)$$

Подставляя выражение (15) в уравнение (14), получаем

$$[Y] = C^2 [M_2]_0$$

При этом средняя длина цепи разветвленной макромолекулы рассчитывается, как

$$P_n = \frac{C[M]_0}{[X]_0 - C^2 [M_2]_0} \quad (16)$$

Критическая конверсия гелеобразования соответствует моменту, когда концентрация узлов становится равной концентрации введенного X, т.е. когда все цепи сшиты в одну макромолекулу:

$$[X]_0 - C_{kp} [M_2]_0 = 0$$

Отсюда

$$C_{kp} = \sqrt{\frac{[X]_0}{[M_2]_0}} \quad (17)$$

Подобное выражение для  $C_{kp}$ , отличающееся на коэффициент  $\sqrt{2}$  от уравнения (17), ранее было получено в работе [2] с применением иного расчетного аппарата. Причиной тому является использование разных критерий, определяющих момент гелеобразования.

В качестве характеристики разветвленности топологической структуры образующихся полимеров нами предложен параметр – частота разветвления

$$f_b = \frac{N_b}{N},$$

где  $N_b$  – количество узловых звеньев в полимере,  $N$  – общее количество всех звеньев в полимере.

Фактически этот параметр показывает, какую долю в общем количестве звеньев полимера составляют узловые звенья. Понятие частоты разветвления было введено в качестве альтернативы такому параметру, как степень разветвленности, поскольку интерпретация его неоднозначна [4].

Концентрация узловых звеньев в рассматриваемом нами варианте сополимеризации дивинильного мономера с моновинильным равна удвоенной концентрации узлов:

$$[L_b] = 2[Y] = 2C^2[M_2]_0$$

Концентрация всех звеньев, вошедших в состав полимера

$$[L] = C[M]_0$$

Тогда частота разветвления

$$f_b = \frac{2[M_2]_0}{[M]_0} C \quad (18)$$

Средние количества узлов, “живых” концов и “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу, определяются соответственно уравнениями

$$\frac{[Y]}{[\text{МОЛ}]} = \frac{1}{\frac{[X]_0}{C^2[M_2]_0} - 1} \quad (19)$$

$$\frac{[X]}{[\text{МОЛ}]} = \frac{1}{1 - \frac{C^2[M_2]_0}{[X]_0}} = 1 + \frac{[Y]}{[\text{МОЛ}]} \quad (20)$$

$$\frac{[M'_2]}{[\text{МОЛ}]} = \frac{2C - 2C^2}{\frac{[X]_0}{[M_2]_0} - C^2} \quad (21)$$

Большой интерес представляет расчет ММР образующегося при “живой” полимеризации разветвленного полимера, однако на данном этапе такая задача не ставилась.

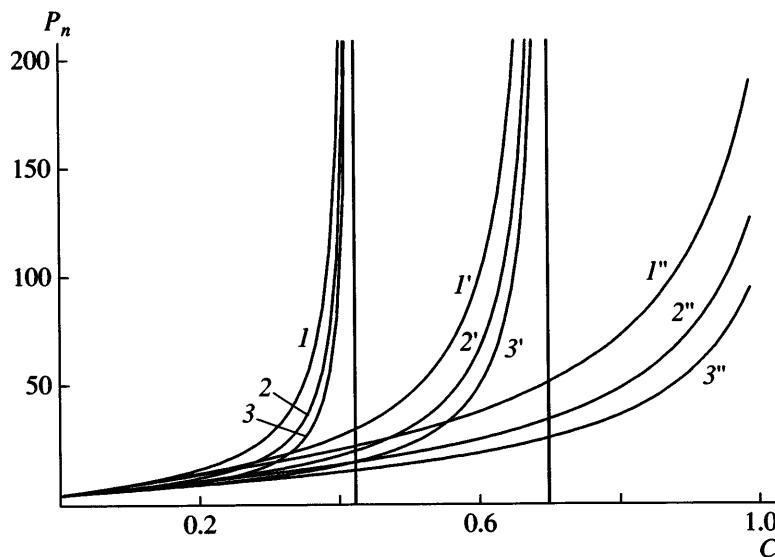
### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СИНТЕЗА

Для двух вариантов синтеза ГРП методом “живой” радикальной полимеризации, наиболее пер-

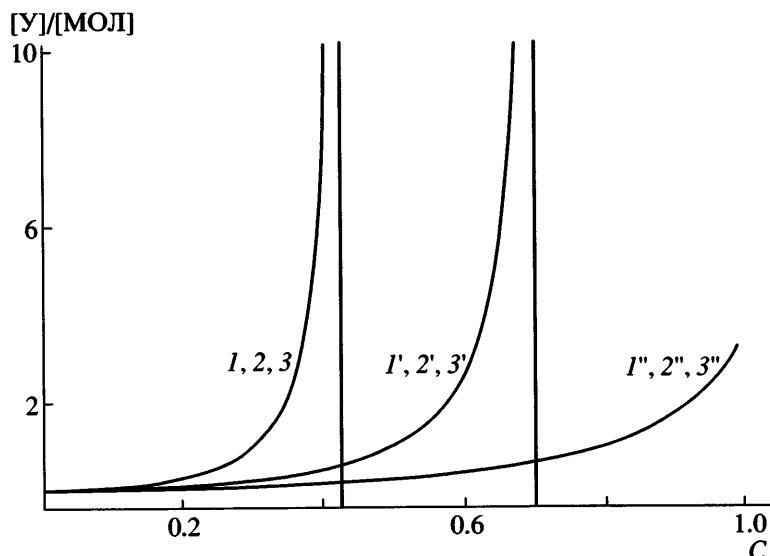
спективных в аспекте практической реализации [1], проведено прогнозирование результатов в рамках разработанного расчетного аппарата. Первый вариант – сополимеризация дивинилбензола  $M_2$  со стиролом  $M_1$  в присутствии аллоксамина в качестве агента “живой” радикальной полимеризации  $RX$ , образующегося *in situ* из пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**)  $X$ . Второй вариант – сополимеризация диметакрилата триэтиленгликоля  $M_2$  с метилметакрилатом  $M_1$ , инициированная *di-t-butylperoksidom* в присутствии в качестве агентов “живой” радикальной полимеризации  $X$  так называемых бипи-комплексов двухвалентной меди (производные бипиридина). Поскольку расчетный аппарат прогнозирования оперирует в качестве исходных данных величинами конверсии  $C$ , концентрациями разветвляющего мономера  $M_2$  и агента  $X$ , очевидно, что при условии близости реакционной способности двойных связей в  $M_2$  и  $M_1$  результаты прогнозирования в обоих случаях будут идентичными. Они приведены на рис. 1–5.

Учитывая, что в стироле предел растворимости пероксида бензоила, который берется в эксперименте в близких к эквимольному количествах с  $[TEMPO]_0$ , ограничен концентрацией ~0.5 моль/л, а для достижения высоких значений  $C_{kp}$  требуются большие концентрации  $[X]_0$ , интервал варьирования концентрации исходной добавки агента “живой” радикальной полимеризации  $[X]_0$  составил 0.2–0.4 моль/л. Интервал состава бинарной смеси мономеров, задаваемый параметром  $[X]_0 : [M_2]_0 = 0.18–1.28$  при  $[M]_0 = [M_1]_0 + 2[M_2]_0 = 9$  моль/л, выбран с учетом возможности широкого варьирования содержания разветвляющего сомономера  $M_2$  при проведении полимеризации в блоке.

Зависимость  $P_n(C)$ , рассчитанная по уравнению (16), позволяет судить о величине  $C_{kp}$  – точке пересечения абсциссы с вертикальными асимптотами (рис. 1). Видно, что с уменьшением содержания разветвляющего мономера  $M_2$  в исходной смеси предельно достижимый выход  $B$  гиперразветвленных полимеров возрастает (до 100% при  $[X]_0 : [M_2]_0 = 1.28$ ). При одинаковых концентрациях  $[X]_0$  заданная величина длины цепи  $P_n$  достигается при тем меньших конверсиях, чем больше содержание разветвляющего сомономера в реакционной смеси (так, например, при  $[X]_0 = 0.2$  моль/л конверсия, при которой значение  $P_n = 50$  звеньев, снижается с 0.7 при  $[X]_0 : [M_2]_0 = 1.28$  до 0.52 при



**Рис. 1.** Зависимость числа мономерных звеньев в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента  $X$  и мономера  $M_2$ .  $[M]_0 = 9$  моль/л. Расчет по уравнению (16). Здесь и на рис. 2–5  $[X]_0 = 0.2$  ( $I, I', I''$ ),  $0.3$  ( $2, 2', 2''$ ) и  $0.4$  моль/л ( $3, 3', 3''$ );  $[X]_0 : [M_2]_0 = 0.18$  ( $I-3$ ),  $0.5$  ( $I'-3'$ ),  $1.28$  ( $I''-3''$ ).



**Рис. 2.** Зависимость числа центров разветвления (узлов) в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента  $X$  и мономера  $M_2$ . Расчет по уравнению (19).

$[X]_0 : [M_2]_0 = 0.5$  и до  $0.35$  при  $[X]_0 : [M_2]_0 = 0.18$ ). В свою очередь при одинаковых параметрах  $[X]_0 / [M_2]_0$  длина цепи  $P_n$  при определенной конверсии будет уменьшаться с ростом концентрации исходной добавки агента “живой” радикальной полимеризации. Здесь следует также отметить, что приближение к критической конверсии будет тем стремительней, чем меньше ее величина.

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что в синтезируемых макромолекулах ГРП может содержаться максимум 8–10 узлов разветвления при

$B = 40\text{--}70\%$  и  $\sim 4$  узла при  $B \rightarrow 100\%$ . Сопоставление с рис. 1 указывает, что чем выше  $B$ , тем при больших величинах  $P_n$  достигается этот максимум (для  $B \approx 40\%$  при  $P_n = 100\text{--}150$  звеньев, а для  $B \approx 70\%$  – при  $P_n > 150$  звеньев).

Из рис. 3 следует, что максимальное число непрореагировавших (“подвешенных”) двойных связей  $M'_2$  в синтезируемых макромолекулах ГРП будет уменьшаться с ростом  $B$  от 20–25 при  $B \rightarrow 40\%$  до 10–15 при  $B \rightarrow 70\%$ . При  $B \rightarrow 100\%$  их содержание практически равно нулю.

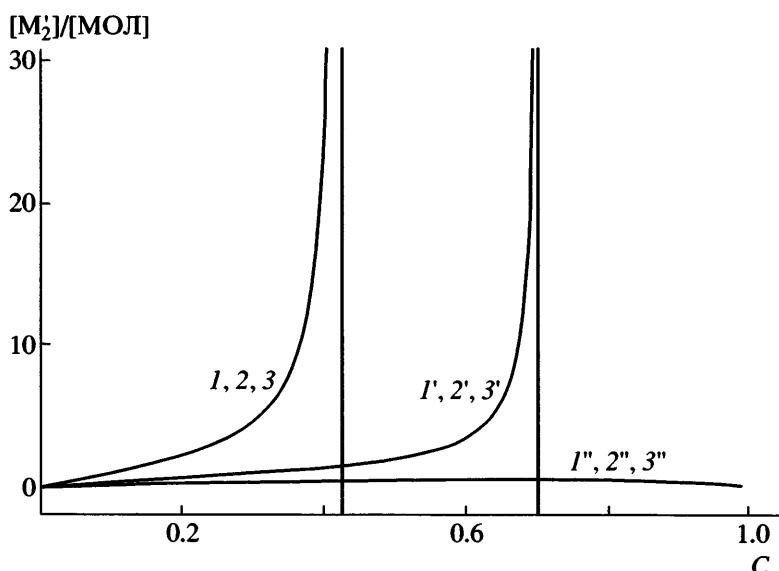


Рис. 3. Зависимость числа “подвешенных” двойных связей в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера  $M_2$ . Расчет по уравнению (21).

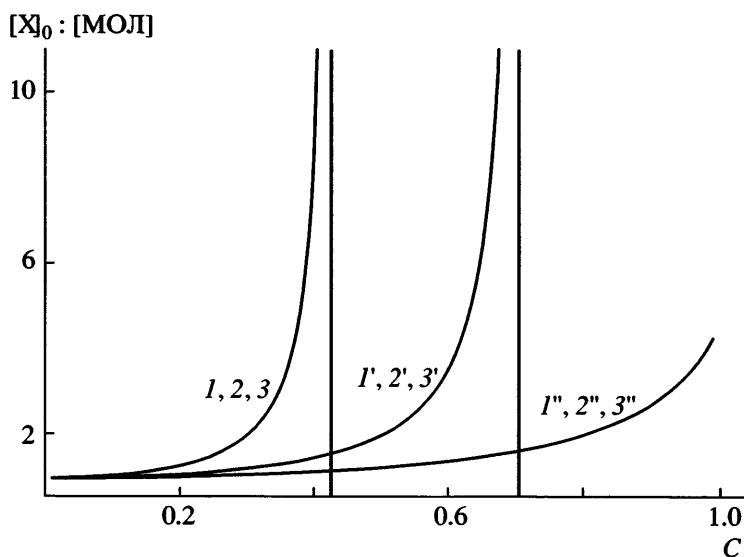


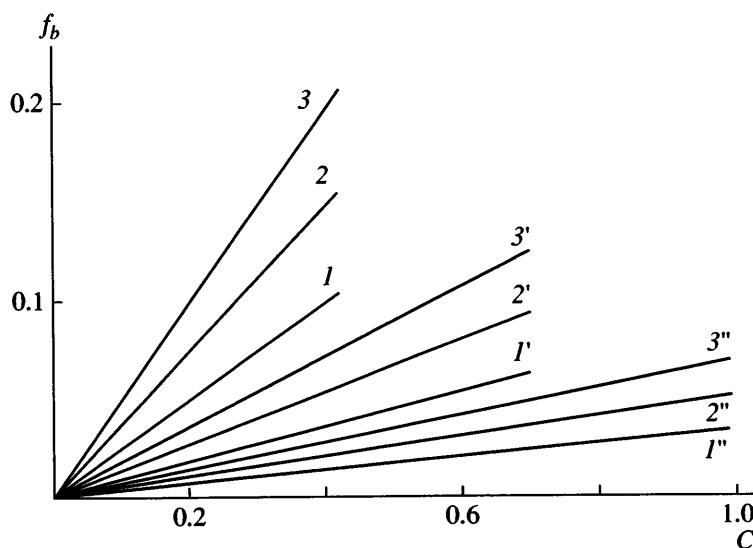
Рис. 4. Зависимость числа “живых” концов цепей в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера  $M_2$ . Расчет по уравнению (20).

Максимальное число “живых” концов цепей на макромолекулу, судя по рис. 4, также определяется только параметром  $[X]_0/[M_2]_0$  и достигает величин 10–15 для  $B = 40\text{--}70\%$  и не более 4 для  $B \rightarrow 100\%$ .

Параметр  $f_b$ , характеризующий частоту разветвления, в рассматриваемом нами варианте синтеза ГРП по схеме (1)–(5) показывает (рис. 5), что наиболее разветвленной структурой обладают макромолекулы, образующиеся в условиях, соответствующих наименьшим значениям критической конверсии гелеобразования. Так, при

$[RX]_0 = 0.4$  моль/л (кривые 3, 3', 3'') значение  $f_b$  при максимально возможной конверсии увеличивается от 0.07 при  $C_{kp} > 1$  до 0.12 при  $C_{kp} = 0.7$  и до 0.21 при  $C_{kp} = 0.42$ . В свою очередь увеличение концентрации агента “живой” полимеризации при одинаковом отношении  $[X]_0/[M_2]_0$  (пропорциональном  $C_{kp}$ ) также приводит к повышению величины  $f_b$  (см. кривые 1, 2 и 3 на рис. 5).

Следовательно, синтез ГРП методом “живой” радикальной полимеризации необходимо осуществлять при как можно больших концентраци-



**Рис. 5.** Зависимость частоты разветвления макромолекул ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера  $M_2$ . Расчет по уравнению (18).

ях агента “живой” полимеризации. Концентрацию же разветвляющего сомономера  $M_m$  следует выбирать с таким расчетом, чтобы с одной стороны полимерный продукт получался с наибольшим выходом (уменьшение концентрации  $M_m$ , а следовательно, увеличение  $C_{kp}$ ), а с другой, чтобы параметр  $f_b$  образующихся макромолекул имел наибольшее значение (увеличение концентрации  $M_m$ ), при котором они уже обладают тем или иным уникальным свойством ГРП.

Таким образом, пользуясь данными рис. 1–5, рассчитанными по формулам (16), (18)–(21), можно заранее спрогнозировать результаты синтеза ГРП для варианта “живой” радикальной полимеризации, описываемого широко распространенной схемой (1)–(5), а также степень риска проведения синтеза до конверсий, близких к  $C_{kp}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
2. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 58.
3. Королев Г.В., Марченко А.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
4. Beginn U., Drohmann C., Möller M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4112.

## Calculation of Topological Parameters of Hyperbranched Macromolecules Synthesized via Living Radical Polymerization

S. A. Kurochkin, V. P. Grachev, and G. V. Korolev

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia  
e-mail: oligo@icp.ac.ru

**Abstract**—Numerical calculations of the kinetic model of synthesis of hyperbranched polymers in the living radical polymerization mode were performed and analytical expressions were obtained that make it possible to predict the maximum yield of hyperbranched polymers and their topological parameters, such as the branching frequency and the number of living ends, monomer units, and multiple bonds per macromolecule, as well as the degree of conversion at the gel point. The model is based on the use of a branching monomer  $M_m$  that contains  $m \geq 2$  polymerizable bonds in its molecule in combination with a monomer  $M_1$  capable of forming linear chains only.