

УДК 541.64 : 541.124; 541.127; 541.128

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕТРАДИЦИОННЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Бучанов С. И.

Рассмотрены кинетические закономерности свободнорадикальных полимеризационных процессов, в ходе которых рост макромолекул носит ступенчатый характер. Сформулирован общий подход, который пригоден для расчета молекулярно-массового распределения продуктов полимеризации, инициируемой различными классами нетрадиционных инициаторов. Проиллюстрирована эффективность этого теоретического подхода на многочисленных примерах решения конкретных практических задач. Библиография — 59 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1346
II. Полифункциональные инициаторы	1347
III. Инифертеры	1359
IV. Заключение	1366

I. ВВЕДЕНИЕ

Общей чертой большей части радикальных полимеризационных процессов является снижение молекулярной массы при увеличении концентрации традиционных инициаторов, что накладывает принципиальные ограничения на повышение производительности соответствующих процессов. Это связано с тем, что длина материальной цепи в отсутствие передатчиков равна либо длине кинетической цепи, либо ее удвоенному значению соответственно в случаях, когда реакция обрыва идет по механизму соединения или диспропорционирования. Поэтому повышение скорости полимеризации за счет увеличения скорости инициирования в рассматриваемых процессах приводит к одновременному уменьшению длины кинетической цепи и, следовательно, к уменьшению молекулярной массы.

Избежать такого нежелательного эффекта можно, применяя нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации, когда материальная цепь состоит из нескольких элементарных цепей, число которых непрерывно растет в ходе процесса. При этом наблюдается увеличение молекулярной массы полимера с конверсией и сужение его молекулярно-массового распределения. Указанные закономерности качественно отличны от наблюдаемых в обычных процессах.

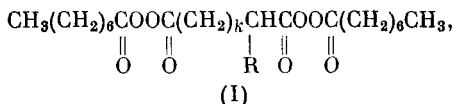
В данном обзоре рассматриваются вопросы количественного описания такой псевдоживой радикальной полимеризации, инициируемой нетрадиционными соединениями двух классов. К первому из них относятся полифункциональные инициаторы, например полипероксиды, содержащие в каждой молекуле более одной лабильной группы. Ко второму классу принадлежат так называемые «инифертеры», участвующие помимо инициирования, также в реакциях передачи и обрыва цепи. Для обоих классов этих нетрадиционных инициаторов характерно то, что в ходе полимеризационных процессов с их участием образуются макромолекулы, способные к дальнейшей реактивации и росту цепи.

II. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНИЦИАТОРЫ

1. Введение

Согласно названию, молекулы полифункциональных инициаторов содержат две или более функциональные группы, способные образовывать при распаде свободные радикалы. Эти группы характеризуются химической природой содержащейся в них лабильной межатомной связи, например азо- и перокси-группа. Сейчас известно довольно большое число химических различных типов полифункциональных инициаторов, сведения о структуре и способах синтеза которых можно найти в обзорах [1–6]. Наиболее изученными среди них (в значительной степени благодаря фундаментальным исследованиям Иванчева и сотр. [7–16]) являются полипероксиды, на примере которых ниже будут проиллюстрированы общие теоретические положения.

Молекулы полифункциональных инициаторов могут отличаться числом лабильных групп разных типов. Простейшие среди таких инициаторов, как, например, диацильный дипероксид



содержат две лабильные группы. При достаточной длине разделяющего их метиленового мостика, когда число k групп CH_2 в нем превышает 6–8 звеньев, обе эти группы будут распадаться независимо друг от друга [12, 15]. Все последующее рассмотрение будет относиться только к полиинициаторам с подобными кинетически независимыми лабильными группами.

Пероксидные группы в дипероксиде (I), вообще говоря, различаются по термоустойчивости, так как одна из них содержит незамещенную, а другая α -замещенную ацильную связь. Различие в константах скорости разложения этих групп может в зависимости от природы заместителя R быть весьма заметным. Так в работах Иванчева с сотр. [9, 10, 12, 15] были определены кинетические параметры термоллиза большого числа синтезированных ими различных полипероксидов, а также установлена зависимость этих параметров от длины k мостика, природы заместителя R и числа пероксидных групп в молекуле. Некоторые данные о значениях указанных параметров разложения полифункциональных инициаторов приведены также в работах других исследователей (см., например, [17–20]).

Установлено [12, 18], что для практического применения наиболее удобны полипероксиды с независимыми пероксидными группами. Скорость полимеризации, инициированная такими соединениями, будет, очевидно, совпадать в условиях применимости принципа Флори [21] со скоростью полимеризации под действием традиционных монофункциональных инициаторов, содержащих те же самые пероксидные группы при

одинаковых их брутто-концентрациях в обеих упомянутых выше системах [22, 23]. Поэтому задачей количественной теории гомополимеризации с участием полифункциональных инициаторов является лишь расчет молекулярно-массового распределения (ММР) и его статистических моментов, а для совместной полимеризации — также расчет композиционного распределения образующихся продуктов.

2. Механизм полимеризации

Основная особенность полимеризации в присутствии полифункциональных инициаторов заключается в образовании в ходе процесса макромолекул, содержащих лабильные группы в основной цепи (внутри ее и/или

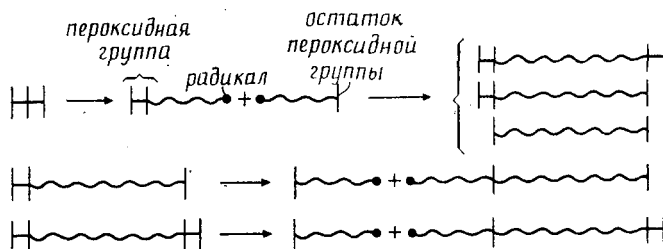


Рис. 1. Схема формирования полимерной цепи в ходе полимеризации, инициированной симметричным дипероксидом

на ее концах). Механизм формирования таких макромолекул схематически представлен на рис. 1 для простейшего случая синтеза мономеров типа полистирола под действием дипероксида с одинаковыми пероксидными группами. При распаде любой из пероксидных групп образуется пара свободных радикалов, каждый из которых после присоединения в ходе своего роста некоторого числа мономеров рекомбинирует с каким-либо из других аналогичных макрорадикалов, образуя макромолекулы «мертвого» полимера. Последние содержат одну элементарную полимерную цепь и отличаются числом концевых пероксидных групп, последующий распад которых приводит к образованию пары полимерных радикалов способных к дальнейшему росту и рекомбинации.

Совокупность подобных параллельно-последовательных реакций характеризует рассматриваемый полимеризационно-рекомбинационный механизм формирования макромолекул в присутствии полифункциональных инициаторов [1, 23]. Естественно, что если молекулы последних включают более двух лабильных групп, то образующиеся в ходе полимеризации молекулы макроинициатора могут содержать эти группы не только на краю, но и внутри основной цепи. Структура таких макромолекул, образующихся в процессе последовательного распада пероксидных групп и рекомбинации макрорадикалов, будет иметь сложный характер (рис. 2). Произвольная полимерная цепь может состоять из любого числа m элементарных цепей, разделенных пероксидными кластерами, содержащими одну, две, три и т. д. пероксидные группы. Термин «кластер» означает здесь последовательность пероксидных групп, ограниченную или двумя элементарными цепями или элементарной цепью и концом макромолекулы. В первом случае кластер называется закрытым, а во втором — полуоткрытым.

Для полиинициаторов с независимыми функциональными группами термостабильность каждой из них не должна зависеть от того, в состав какого кластера она входит и в каком его месте находится. При этом константа распада любой такой пероксидной группы будет совпадать с константой, характеризующей ее в молекуле исходного полиинициатора.

Примеры подобных полипероксидов хорошо известны [1–3, 5]. Скорость полимеризации W , инициированной такими соединениями, не должна, очевидно, зависеть от их функциональности при одинаковой общей концентрации (C) пероксидных групп в реакционной системе и описываться обычной формулой

$$W = k_p M (I/k_t)^{1/2}, \text{ где } I = 2fk_d C, \quad (1)$$

используемой в традиционной теории радикальной полимеризации с участием монофункциональных инициаторов [21]. Здесь и далее используются обозначения I и f — скорость и эффективность иницирования, M — концентрация мономера, k_d , k_p и k_t — соответственно константы скоростей

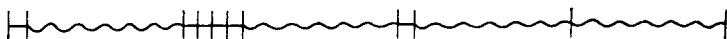
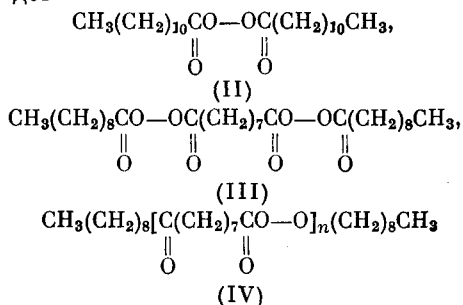


Рис. 2. Схематическое изображение одной из полимерных цепей, сформированной в ходе процесса, представленного на рис. 1

элементарных реакций распада пероксидных групп, роста и обрыва цепи. В соответствии с принципом Флори эти константы не меняются при переходе от моно- к полифункциональным инициаторам, что подтверждается на примере пероксидов



экспериментальными данными, представленными на рис. 3.

В отличие от кинетики для расчета молекулярно-массовых характеристик полимера традиционная теория радикальной полимеризации не может быть использована. Так, уже простейшая формула этой теории [21]

$$P'_N = \frac{2}{1 + \lambda} \nu, \text{ где } \nu = \frac{W}{I}, \lambda = \frac{k_{td}}{k_t}, k_t = k_{td} + k_{tc}, \quad (2)$$

связывающая на начальных конверсиях среднечисловую степень полимеризации P_N макромолекул с длиной кинетической цепи ν , а также с константами элементарных реакций ее обрыва соединением (k_{tc}) и диспропорционированием (k_{td}) радикалов, оказывается несправедливой. Вопреки выражению (2) средняя молекулярная масса начинает возрастать уже с самого начала полимеризации, если только она инициируется полифункциональными соединениями [1–3, 5]. Этот результат естественно вытекает из полимеризационно-рекомбинационного механизма формирования макромолекул (см. рис. 1), поскольку каждой эффективно распавшейся лабильной связи отвечает образование в полимере одной или двух новых элементарных цепей в зависимости от того, соединением или диспропорционированием осуществляется обрыв кинетической цепи.

3. Принцип суперпозиции

Для расчета молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов полимеризации, инициированной полипероксидом, удобно различать макромолекулы по числу входящих в них элементарных цепей (m). Сум-

марное число $l=l^{(1)}+l^{(2)}+\dots+l^{(m)}$ их мономерных звеньев в данной макромолекуле будет определять (в пренебрежении вкладом пероксидных кластеров) ее молекулярный вес. При этом для расчета числового ММР $f_N(l, t)$ полимера, образовавшегося к моменту времени t , можно воспользоваться выражением

$$f_N(l, t) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(t) W_m(l), \quad (3)$$

где $P_m(t)$ — доля макромолекул, содержащих m элементарных цепей в момент t , а $W_m(l)$ — условная вероятность такой макромолекуле иметь степень полимеризации l .

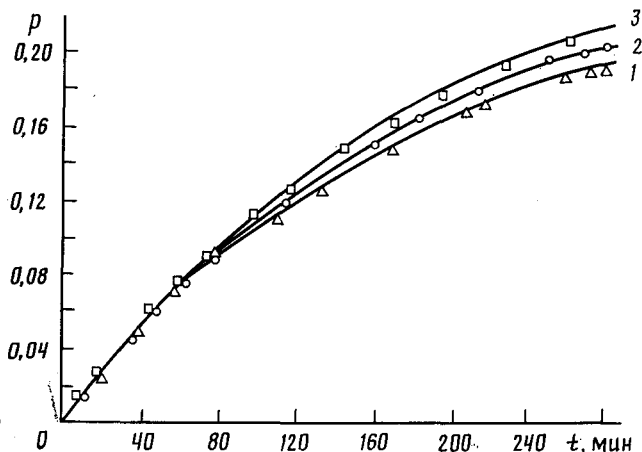


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола в массе при $T=80^\circ\text{C}$ и концентрации пероксидных групп $C^0=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при иницировании моно- (1), ди- (2) и полипероксидами (3), содержащими около 18 пероксидных групп [23]

В соответствии с общими идеями статистической химии полимеров вместо ММР полимера можно рассматривать его производящую функцию

$$G_N(s, t) = \sum_{l=1}^{\infty} f_N(l, t) s^l, \quad (4)$$

которая полностью эквивалентна ММР, но более удобна при вычислении его статистических моментов [24]. Эти характеристики, определяющие, в частности, среднечисловую, средневесовую и z -среднюю молекулярные массы полимера, могут быть рассчитаны как соответствующие производные производящей функции $G_N(s)$ в точке $s=1$. Само ММР можно найти, согласно (4), разлагая $G_N(s)$ в степенной ряд по s .

Для расчета ММР следует отдельно найти две производящие функции

$$U(x, t) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(t) x^m; \quad g(s) = \sum_{l=1}^{\infty} \varphi_l s^l, \quad (5)$$

первая из которых соответствует распределению $P_m(t)$ макромолекул по числу m элементарных цепей, а вторая — распределению этих цепей по числу l мономерных звеньев в них. Тогда производящая функция ММР

может быть получена после подстановки в $U(x, t)$ вместо ее аргумента x функции $g(s)$. В результате получается важное соотношение [23]

$$G_N(s, t) = U(g(s), t), \quad (6)$$

которое представляет собой математическую формулировку принципа суперпозиции распределений φ_i и P_m .

Первое из них очевидно представляет собой ММР элементарных цепей, длина каждой из которых (в рассматриваемом случае $k_{td}=0$) складывается из двух длин кинетических цепей. Их распределение по длинам описывается наиболее вероятным распределением Флори, производящая функция которого

$$g_k(s) = \frac{(1-a)s}{1-as}, \quad \text{где } a = 1 - 1/\nu, \quad (7)$$

определяется единственным параметром a , зависящим только от средней длины ν кинетической цепи (см. выражение (2)). Очевидно, что распределение φ_i элементарных цепей совпадает с ММР продуктов полимеризации под действием традиционного монофункционального инициатора и описывается производящей функцией $g(s) = g_k^2(s)$. Подстановка ее в выражение (6) дает решение задачи расчета ММР полимерных цепей при условии, что известна производящая функция $U(x, t)$ распределения $P_m(t)$.

Указанная процедура справедлива, однако, лишь в случае, когда значение кинетического параметра ν не меняется в ходе полимеризации вследствие изменения концентраций мономера или инициатора. Если же такое изменение имеет место, то вместо функции $g(s)$ в формулу (6) следует подставить ее усредненное значение

$$\langle g(s) \rangle = \int_0^t g(s, t') I(t') dt' / \int_0^t I(t') dt', \quad (8)$$

где угловые скобки означают операцию усреднения по времени характеристики, помещенной между ними.

При использовании традиционных монофункциональных инициаторов, когда каждая полимерная цепь состоит из одной элементарной цепи, выражение (8) описывает, очевидно, ММР продуктов полимеризации во всем диапазоне конверсий с учетом расхода мономера и инициатора в ходе процесса. Такой расход может вызывать нежелательное для практики конверсионное уширение ММР, характеризуемое количественно заметным возрастанием с конверсией коэффициента полидисперсности $K' = P'_w/P'_n$, равного, по определению, отношению средневесовой степени полимеризации к среднечисловой. Выражения (7), (8) позволяют получить для этих статистических характеристик простые формулы

$$P'_N = 2 \langle \nu \rangle, \quad K' = \frac{3 \langle \nu^2 \rangle}{2 \langle \nu \rangle^2}. \quad (9)$$

Указанный эффект конверсионного уширения ММР может быть значительно уменьшен, если проводить полимеризацию в присутствии пероксидов, содержащих достаточно большое число функциональных групп. Это фундаментальное заключение вытекает непосредственно из общих выражений

$$P_N = P'_N P''_N, \quad K = K'' + \frac{(K' - 1)}{P''_N}, \quad (10)$$

которые элементарно выводятся из сформулированного выше принципа

суперпозиции (6) с учетом выражения (8). Согласно (10), молекулярная масса и коэффициент полидисперсности получаемого полимера зависят от аналогичных характеристик: как от распределения по длинам элементарных цепей (9), так и от распределения P_m макромолекул по числу m этих цепей. Среднее значение $P'_N = \bar{m}$ этой случайной величины, совпадающее в конце полимеризации со средним числом эффективно распавшихся лабильных связей в молекуле полипероксида, может быть достаточно велико при его высокой функциональности. В последнем случае переход от моно- к полифункциональным инициаторам должен сопровождаться значительным (в P'_N раз) возрастанием средней молекулярной массы и одновременным сужением ММР. При достаточно больших значениях P'_N , когда можно пренебречь вторым слагаемым в выражении (10) для K по сравнению с первым, использование полипероксидов позволяет полностью подавить конверсионный фактор неоднородности ММР. Последняя в этом случае определяется лишь коэффициентом полидисперсности K'' распределения P_m , который, как будет видно из дальнейшего, обычно не слишком велик.

Теперь рассмотрим, как обобщается принцип суперпозиции на процессы полимеризации мономеров типа метилметакрилата, в которых доля радикалов (λ в выражении (2)), теряющих свою активность по механизму диспропорционирования, отлична от нуля. В результате элементарного акта обрыва кинетической цепи по этому механизму макрорадикалы теряют свою активность, превращаясь в молекулы макроинициатора с образованием на конце каждой из них дополнительной элементарной цепи. Ее длина, однако, в отличие от случая обрыва цепи соединением, будет равна длине не двух, а только одной кинетической цепи. Следовательно обобщением выражения (6) будет являться формула

$$G_N(s, t) = U(\langle g_k^2(s) \rangle, \langle g_k(s) \rangle; t), \quad (11)$$

где $U(x, y; t)$ — производящая функция совместного распределения полимерных цепей по числам m и i элементарных цепей, образованных соответственно при соединении и диспропорционировании радикалов. Исходя из выражения (11), легко получить аналогичное (10) соотношение, содержащее величины

$$P'_N = \frac{2\langle v \rangle}{1 + \lambda}; \quad K' = \frac{(\lambda + 1)(3 - \lambda)}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \quad (12)$$

Естественно, что с ростом λ эффективность использования полиинициаторов падает вследствие уменьшения доли рекомбинационных актов, приводящих к укреплению полимерных цепей. Для того, чтобы количественно оценить этот эффект, достаточно, согласно (11), найти производящую функцию $U(x, y; t)$.

4. Полиинициаторы с одним типом лабильных групп

Согласно изложенному выше принципу суперпозиции, для расчета ММР в случае обрыва цепи соединением достаточно найти производящую функцию $U(x, t)$ распределения $P_m(t)$ макромолекул по числу m элементарных цепей. Для нахождения $U(x, t)$ в работе [23] была выписана соответствующая система кинетических уравнений для этого распределения и найдено ее точное решение. Согласно последнему, при любом начальном распределении α_j молекул полипероксида по числу j пероксидных групп распределение P_m имеет производящую функцию

$$U(x, t) = \frac{(1 - \rho)x}{1 - \rho x}, \quad P_m = (1 - \rho)\rho^{m-1}. \quad (13)$$

Вид распределения α_j влияет лишь на характер зависимости от времени единственного параметра ρ

$$\rho(t) = 1 - \sum_j a_j [1 - (1 - \theta)^j] / \theta \sum_j j a_j, \quad (14)$$

где $\theta = f(1 - e^{-\tau})$, $\tau = k_a t$.

Принцип суперпозиции (10) в случае функции (13) приводит с учетом выражения (7) к простому выражению для ММР

$$f_N(l, t) = \frac{(1 - \rho)}{2\sqrt{\rho}} (1 - a) \{ [a + (1 - a)\sqrt{\rho}]^{l-1} - [a - (1 - a)\sqrt{\rho}]^{l-1} \}, \quad (15)$$

которое, очевидно, унимодально. Использование выражений (10) позволяет получить, исходя из выражения (13), формулы

$$P_N = P'_N (1 - \rho)^{-1} \text{ и } K = (1 - \rho) K' + 2\rho, \quad (16)$$

справедливые с учетом (9) во всей области конверсий.

Согласно первой из этих формул, молекулярная масса увеличивается в ходе процесса от P'_N , получаемого при использовании монопероксида, до некоторого максимального значения P_N^{\max} , зависящего от распределения α_j пероксидных групп в молекулах полипероксида и эффективности инициатора f . В случае полиинициаторов достаточно высокой функциональности теория предсказывает линейную зависимость молекулярной

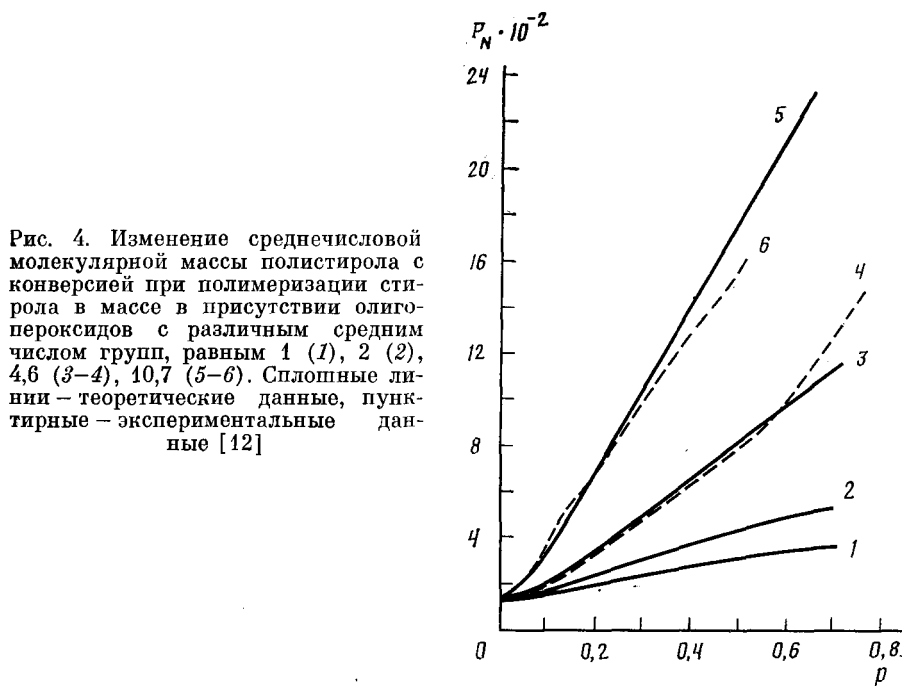


Рис. 4. Изменение среднечисловой молекулярной массы полистирола с конверсией при полимеризации стирола в массе в присутствии олигопероксидов с различным средним числом групп, равным 1 (1), 2 (2), 4,6 (3-4), 10,7 (5-6). Сплошные линии — теоретические данные, пунктирные — экспериментальные данные [12]

массы полимера от конверсии в широком диапазоне изменения последней. При этом наклон этой прямой, в соответствии с выражениями (14), (16), пропорционален функциональности полиинициатора. Эти теоретические предсказания хорошо подтверждаются экспериментальными данными, представленными на рис. 4.

С помощью кинетического подхода было получено [23] обобщение формулы (13), учитывающее возможность обрыва цепи диспропорционирования

рованием

$$U(x, y; t) = \frac{V(x, y; t)}{V(1, 1; t)}, \quad V(x, y; t) = \frac{(1 + dy)^2}{1 - b^2 x} - 1, \quad (17)$$

где $d = \lambda\rho(1-\rho)^{-1}$, $b^2 = (1-\lambda)\rho$.

В случае, когда длина кинетической цепи ν велика и постоянна, принцип суперпозиции (11) позволяет найти, исходя из выражения (17), следующее выражение для ММР полимера

$$f_N(l, t) = \frac{1 - b^2}{2b(d^2 + b^2 + 2d)} \{(d + b)^2 e^{-l/(1-b)\nu} - (d - b)^2 e^{-l/(1+b)\nu}\}, \quad (18)$$

которое, так же как и ММР (15), унимодально.

Обобщением выражений (16) служат следующие формулы:

$$P_N = \frac{\lambda + 1}{\lambda + 1 - \rho} P'_N, \quad K = \frac{\lambda + 1 - \rho}{\lambda + 1} K' + \frac{(2 - \lambda)^2 \rho (\lambda + 1 - \rho)}{2(1 - \rho + \lambda\rho)}, \quad (19)$$

демонстрирующие, насколько реакция диспропорционирования элиминирует все преимущества использования полифункциональных инициаторов. Действительно, независимо от типа последнего и значений кинетических параметров полимеризации, согласно формулам (19), невозможно увеличить молекулярную массу полимера (по сравнению с той, которая получается в тех же условиях при использовании обычного монопероксида) более чем в $(\lambda + 1)/\lambda$ раз. Например, для полимеризации метилметакрилата, где λ близко к 0,5, этот фактор близок к 3. В подобных системах переход от моно- к полиинициаторам значительно менее эффективен, как это следует из второй формулы (19), для ограничения роста конверсионной неоднородности продуктов полимеризации. Упомянутый выше фактор относится к принципиальным недостаткам применения полипероксидов на практике.

5. Полиинициаторы с несколькими типами лабильных групп

Использование полипероксидов, содержащих пероксидные группы с различной термоустойчивостью, открывает широкие перспективы для молекулярного дизайна полимеров [1-6]. При этом возникают вопросы о зависимости их статистических характеристик от функциональности, состава и строения исходных иницирующих соединений. Ответы на эти вопросы дает развитая в работе [31] количественная теория, некоторые основные результаты которой приведены ниже.

Общие формулы (3)-(10) для расчета молекулярной массы и ММР остаются справедливыми и при переходе к полиинициаторам с несколькими типами пероксидных групп. Однако виды функций распределения $P_m(p)$ макромолекул по числу m элементарных цепей естественно различаются. Для нахождения этого распределения весьма удобен статистический подход, согласно которому любую произвольно выбранную в реакционной системе макромолекулу можно рассматривать в качестве реализации некоторого случайного процесса условного движения вдоль нее [21, 24]. Оказывается, что таким случайным процессом, описывающим продукты гомополимеризации, инициированной произвольными полипероксидами с независимыми группами, будет некоторая цепь Маркова. Этот результат справедлив при любом числе r типов лабильных групп, безотносительно к способу их распределения между молекулами исходного полипероксида. Характер распределения будет зависеть лишь на значения статистических параметров указанной цепи Маркова матрицу Q (с элементами v_{ij}) переходных вероятностей и вектор \vec{v} (с компонен-

тами v_i) начальных состояний. Обобщением выражения (13) в рассматриваемом случае будет выражение

$$U(x, t) = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r v_i x [(E - \tilde{Q}x)^{-1}]_{ij} v_{j0}, \quad (20)$$

где E — единичная матрица (с элементами δ_{ij}), \tilde{Q} — матрица переходов (с элементами v_{ij} , $i \neq 0$, $j \neq 0$), между r невозвратными состояниями, а v_{j0} — вероятность перехода из такого j -го состояния в нулевое, которое является поглощающим.

Все входящие в формулу (20) параметры цепи Маркова выражаются через кинетические и структурные параметры исходного полиинициатора. К первым относятся константы распада k_{di} и эффективности инициирования f_i ($i=1, \dots, r$) всех типов пероксидных групп, а ко вторым — доли химически-индивидуальных молекул полипероксида с фиксированным набором чисел групп всех типов и порядком их чередования.

Структура макромолекул в рассматриваемом случае будет сходна с изображенной на рис. 3 с той лишь разницей, что пероксидные кластеры могут теперь состоять из групп различных типов. При статистическом подходе удобно различать (условно раскрашивать) радикалы, элементарные цепи и кластеры в зависимости от способа их образования. Так при эффективном распаде лабильной группы i -го типа образуется пара макрорадикалов, которым приписывается тот же тип i . Каждый акт рекомбинации двух таких макрорадикалов типов i и j приводит к образованию элементарной цепи (ij) . По такому же принципу можно различать пероксидные кластеры по их типам в зависимости от того, какого типа радикалы были в свое время образованы на концах этого кластера. Следовательно, элементарную цепь (ij) соединяет с цепью (kl) закрытый кластер типа (jk) , а с концом или началом макромолекулы полукрытый кластер типа $(j0)$ или $(0j)$, содержащий 0, 1... пероксидную группу. К открытым кластерам относят молекулы исходного полипероксида.

Концентрации N_{ij} пероксидных кластеров разных типов (ij) , а также скорости I_i генерирования макрорадикалов типов $i=1, \dots, r$

$$I_i = 2f_i k_{di} C_i, \quad C_i = C_i^0 \exp(-k_{di}t), \quad I = \sum_{i=1}^r I_i \quad (21)$$

определяют элементы ρ_{ik} и σ_{kj} матриц ρ и σ

$$\rho_{ik} = N_{ik} / \sum_{k=0}^r N_{ik} \quad (i, k=1, \dots, r), \quad \rho_{i0} = N_{i0} / \sum_{k=0}^r N_{ik}; \quad (22)$$

$$\sigma_{kj} = \int_0^t \frac{I_k I_j}{I} dt' / \int_0^t I_k dt', \quad \rho_{0k} = N_{0k} / \sum_{k=1}^r N_{0k}, \quad (23)$$

через которые простым образом по формулам

$$v_{ij} = \sum_{k=1}^r \rho_{ik} \sigma_{kj} \quad (i, j=1, \dots, r), \quad v_{i0} = \rho_{i0} \quad (24)$$

$$v_i = \sum_{k=1}^r \rho_{0k} \sigma_{ki} \quad (25)$$

выражаются все входящие в (20) параметры цепи Маркова. Суммарная

концентрация полимерных молекул Π равна разности начального Π^0 и текущего $\Pi(t)$ значений концентраций молекул инициатора

$$\Pi = \Pi^0 - \Pi(t) = \Pi^0 \left[1 - \sum_{\vec{j}} \alpha(\vec{j}) \prod_{i=1}^r (1 - \theta_i j_i) \right]. \quad (26)$$

Здесь $\alpha(\vec{j})$ — доля молекул исходного полипероксида, имеющих вектор функциональности \vec{j} с компонентами $\{j_1, \dots, j_i, \dots, j_r\}$, равными числам функциональных групп каждого из типов. Величины

$$\theta_i = f_i [1 - \exp(-k_{di}t)] \quad (i=1, \dots, r), \quad (27)$$

имеют смысл вероятности того, что произвольно выбранная пероксидная группа i -го типа эффективно распалась к моменту времени t .

Все формулы раздела 3 справедливы в рассматриваемом общем случае. Так среднее число элементарных цепей в макромолекуле

$$P_N^* = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r v_i [(E - \tilde{Q})^{-1}]_{ij} = \sum_{i=1}^r C_i^0 \theta_i / \Pi, \quad (28)$$

а следовательно, согласно выражению (10), и среднечисловая молекулярная масса полимера не зависят при заданном распределении $\alpha(\vec{j})$ от последовательности чередования пероксидных групп разных типов в молекулах полиинициатора. Однако на форму ММР и степень его полидисперсности K (10) микроструктура полипероксида все же оказывает влияние, как это следует из формулы

$$K'' = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r v_i [(E - \tilde{Q})^{-2} \tilde{Q}]_{ij} / \left\{ \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r v_i [(E - \tilde{Q})^{-1}]_{ij} \right\}^2 \quad (29)$$

В простейшем и наиболее экспериментально изученном случае инициаторов с двумя типами пероксидных групп общая формула (20) сводится к виду

$$U(x, t) = \frac{x(b_1 + b_2x)}{1 - d_1x + d_2x^2}, \quad (30)$$

где

$$b_1 = v_1 v_{10} + v_2 v_{20}, \quad b_2 = v_1 (v_{12} v_{20} - v_{22} v_{10}) + v_2 (v_{21} v_{10} - v_{11} v_{20}) \quad (31)$$

$$d_1 = v_{11} + v_{22}, \quad d_2 = v_{11} v_{22} - v_{12} v_{21}$$

При выполнении условий $b_2 < 0$ и $d_2 > 0$ анализ выражений (30) предсказывает возможность появления на начальной стадии полимеризации бимодального ММР, которое затем с ростом конверсии может стать унимодальным. Именно такой характер эволюции ММР наблюдался в некоторых экспериментах [5, 8, 11, 12] при иницировании процесса пероксидами с двумя отличающимися по термоустойчивости типами лабильных групп. Коэффициент полидисперсности K может быть без труда рассчитан по формуле (10) поскольку выражение (29) в случае $r=2$ сводится к простому виду

$$K'' = \frac{4(1 - d_2) - (b_1 + d_1)(3 - d_1 - d_2)!}{(2 - b_1 - d_1)^2} \quad (32)$$

Для вычисления с помощью производящей функции (30) ММР или коэффициента полидисперсности (10) и (32) необходимо в соответствии с формулой (31) предварительно найти значения параметров цепи Мар-

кова, которые полностью определяются, согласно (24), (25), матрицами ρ и σ . Их элементы могут быть рассчитаны по формулам (22) и (23), если известны концентрации N_{ik} различных кластеров (ik). Предложены [31] несколько способов нахождения концентраций N_{ij} для различных типов исходных полипероксидов, которые могут представлять собой как индивидуальные химические соединения, так и смеси молекул, различающихся числом пероксидных групп разных типов (составом) и способом их чередования (строением).

Рассмотрение таких смесей имеет важное практическое значение, поскольку олигомерные инициаторы синтезируют обычно методом поликонденсации [1–6]. Продукты этого процесса вследствие случайного характера его реакций естественно имеют некоторое распределение по составу и строению. Последнее во многих случаях [24] описывается некоторой цепью Маркова, невозвратными состояниями которой являются пероксидные группы r типов, и нулевым поглощающим состоянием, соответствующим выходу за пределы молекулы. Если обозначить через \tilde{Q}^0 — матрицу переходных вероятностей между невозвратными состояниями этой цепи Маркова, а через \tilde{v}^0 — ее начальный вектор, то матрицу ρ можно записать в виде

$$\rho = [E - \tilde{Q}^0(E - D)]^{-1} \tilde{Q}^0 D, \quad (33)$$

где D — диагональная матрица с элементами $\theta_i \delta_{ij}$. Аналогично определяются другие параметры в выражениях (22) и (23)

$$\rho_{i0} = \sum_{j=1}^r \{[E - \tilde{Q}^0(E - D)]^{-1}\}_{ij} v_{j0}^0, \quad (34)$$

$$\rho_{0i} = \frac{I_0^0}{\Pi} \sum_{j=1}^r v_j^0 [\theta_j \delta_{ji} + (1 - \theta_j) \rho_{ji}], \quad (35)$$

$$\Pi = I_0^0 - I(t) = I_0^0 \left[1 - \sum_{i=1}^r v_i^0 (1 - \theta_i) \rho_{i0} \right]. \quad (36)$$

Формулы (34) и (36) совместно с (10) и (28) дают исчерпывающее решение задачи расчета среднечислового молекулярного веса продуктов полимеризации иницированной полипероксидами с марковской статистикой чередования в них лабильных групп разных типов.

Возможность использования статистического подхода для расчета ММР продуктов полимеризации, иницированной полипероксидами, связана с независимым распадом всех их лабильных групп. Это обстоятельство служит еще одной иллюстрацией идеи Флори [21], имеющей самое общее значение для химии полимеров. В духе этой идеи функция ММР зависит от времени только через вероятностные параметры, которыми в рассматриваемых здесь системах являются элементы σ_{kj} (см. выражение (23)) матрицы σ и компоненты θ_i (см. выражение (27)) вектора $\vec{\theta}$.

Как показывает строгое кинетическое рассмотрение, все выведенные статистическим методом формулы сохраняют свой вид в системах, где температура меняется в ходе полимеризации. Однако зависимость вероятностных параметров от времени в этих формулах будет определяться более общими по сравнению с изотермическим процессом выражениями. Таким выражением, обобщающим (27), будет

$$\theta_i(t) = \int_0^t f_i(t') k_{di}(t') \exp \left[- \int_0^{t'} k_{di}(t'') dt'' \right] dt' \quad (37)$$

а при расчете величин σ_{kj} (см. выражение (23)) следует учитывать зависимость от времени кинетических параметров f_i и k_{di} в функциях I_i (21). Приведенные пояснения позволяют охватить изложенной выше теорией реализуемые на практике процессы полимеризации с программируемым повышением температуры, которые имеют по сравнению с изотермическими процессами ряд преимуществ [5].

6. Синтез блок-сополимеров

Наибольший интерес для практики представляют, по-видимому, процессы полимеризации с участием полиинициаторов с двумя типами групп, сильно отличающимися по термоустойчивости. Такие полипероксиды характеризуются значениями констант распада $k_{d1} \gg k_{d2}$, что позволяет осуществлять полимеризацию в две стадии. На первой из них, проводимой при определенной температуре, распадаются практически только более лабильные пероксидные группы первого типа. При этом образуются молекулы полимера, содержащие перекисные кластеры из групп второго типа в основной цепи, которые способны к дальнейшим превращениям. После повышения температуры в полимеризационной системе процесс переходит во вторую стадию, в ходе которой происходит распад менее лабильных групп второго типа, сопровождаемый ростом образующихся макрорадикалов и их последующей рекомбинацией. Если по окончании первой стадии сменить мономер, то в ходе второй стадии будут образовываться молекулы, содержащие блоки различных мономеров. Такой способ синтеза блок-сополимеров представляется весьма простым и перспективным [13–15, 25–30].

Изменение состава и строения полипероксидов позволяет влиять на архитектуру и статистические характеристики образующихся блок-сополимеров. В простейшем случае можно выбрать в качестве инициатора несимметричный дипероксид типа, например соединения (I) с соответствующим заместителем R, обеспечивающим достаточную разницу в термоустойчивости двух пероксидных групп. Использование, в частности, в качестве R атома бора приводит к различию констант распада k_{d1} и k_{d2} этих групп более чем в 20 раз [12], что гарантирует возможность проведения двухстадийного синтеза блок-сополимера с участием этого инициатора.

Недостатком здесь является образование в ходе синтеза на обеих его стадиях молекул гомополимеров в качестве побочных продуктов. Устранить этот недостаток на первой стадии можно переходя от ди- к симметричным трипероксидам, которые содержат и две одинаковые группы первого типа, разделенные центральной, более стабильной группой второго типа [10, 32]. Для того, чтобы свести к минимуму образование гомополимера также и на второй стадии процесса, следует вести его в присутствии полипероксида как можно более высокой функциональности и желательно с чередующимися группами обоих типов. Последний фактор способствует повышению композиционной однородности продуктов сополимеризации, поскольку обеспечивает регулярное чередование в них макромолекулярных блоков, каждый из которых в данном случае состоит из единственной элементарной цепи.

В общем случае произвольного полипероксида, выбранного наугад, блок мономерных звеньев i -го типа в молекуле блок-сополимера может состоять из любого числа n элементарных цепей соответствующего мономера. Случайная величина n имеет функцию распределения $(1-\rho_i)\rho_i^{n-1}$, так что среднее число элементарных цепей в одном блоке равно $(1-\rho_i)^{-1}$. Распределение блоков i -го мономера по длинам описывается при неизменной длине ν формулой (7) кинетической цепи формулой (15), в которой, однако, вместо ρ будет стоять ρ_i .

Для расчета композиционного распределения блок-сополимера также можно использовать принцип суперпозиции, применив его в несколько более общей формулировке. В отличие от гомополимера макромолекулы бинарного блок-сополимера характеризуются вместо степени полимеризации l композиционным вектором \vec{l} , компоненты l_1 и l_2 которого равны числам мономерных звеньев первого и второго типов. Каждому из этих типов отвечает соответствующий тип элементарной гомополимерной цепи, числа m_1 и m_2 которых в макромолекуле также можно рассматривать как компоненты вектора \vec{m} . При таких обозначениях основные соотношения (3)–(6) принципа суперпозиции сохраняют свой смысл, если перейти в них от скалярных переменных l и m к векторным \vec{l} и \vec{m} . В силу этого достаточно найти производящую функцию $U(\vec{x}, t)$ распределения полимерных цепей по значению характеризующего их вектора \vec{m} . Решение данной задачи приводит к следующему выражению для этой функции $U(x_1, x_2)$ [31]

$$\frac{\rho_{01}\rho_{10}x_1 + \rho_{02}\rho_{20}x_2 + (\rho_{01}\rho_{12}\rho_{20} + \rho_{02}\rho_{21}\rho_{10} - \rho_{01}\rho_{22}\rho_{10} - \rho_{02}\rho_{11}\rho_{20})x_1x_2}{1 - \rho_{11}x_1 - \rho_{22}x_2 + (\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}\rho_{21})x_1x_2} \quad (38)$$

Последующая подстановка в эту формулу вместо x_1 и x_2 , соответственно, производящих функций $\langle g_1(s_1) \rangle$ и $\langle g_2(s_2) \rangle$ распределений по длинам элементарных цепей каждого из двух типов дает выражение для производящей функции $G_N(\vec{s})$ искомого распределения $f_N(\vec{l}, t)$.

Исходя из выражения (38) элементарно вычисляются средние числа \bar{m}_1 и \bar{m}_2 элементарных цепей обоих типов на одну молекулу полимера

$$\frac{\bar{m}_1}{\bar{P}} = \frac{\rho_{12} + (\rho_{11} + \rho_{21})\rho_{10}}{\rho_{12}\rho_{20} + \rho_{21}\rho_{10} + \rho_{10}\rho_{20}}, \quad \frac{\bar{m}_2}{\bar{P}} = \frac{\rho_{21} + (\rho_{22} + \rho_{12})\rho_{20}}{\rho_{12}\rho_{20} + \rho_{21}\rho_{10} + \rho_{10}\rho_{20}}, \quad (39)$$

которые определяют средний состав блок-сополимера

$$\langle \xi_i \rangle = \langle v_i \rangle \bar{m}_i / (\langle v_1 \rangle \bar{m}_1 + \langle v_2 \rangle \bar{m}_2) \quad (i=1, 2), \quad (40)$$

где $2\langle v_i \rangle$ — средняя длина элементарной цепи i -го типа.

Важными характеристиками процесса получения блок-сополимеров служат величины e_1 и e_2 , равные долям мономерных звеньев каждого из типов, входящих в состав гомополимеров, которые образуются в ходе синтеза в качестве побочных продуктов. Теория дает для этих величин простые выражения

$$e_i = \rho_{0i}\rho_{i0}/C_i^0\theta_i(1-\rho_{ii})^2 \quad (i=1, 2), \quad (41)$$

удобные для проведения оценок эффективности использования на практике различных полиинициаторов для синтеза блок-сополимеров.

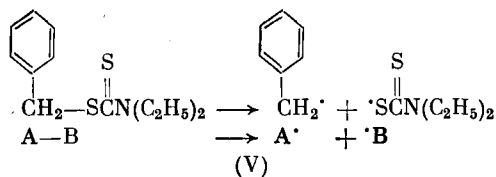
III. ИНИФЕРТЕРЫ

1. Введение

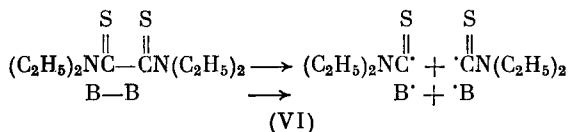
Название «инифертеры», предложенное впервые в работах Отсу с соотр. [33], является результатом соединения трех слов. Initiator — Transfer Agent — Terminator. Характерной особенностью инифертера является то, что он принимает участие во всех трех упомянутых выше реакциях: инициирования, передачи и обрыва цепи. К настоящему времени изучены некоторые особенности полимеризации таких мономеров как стирол, метилметакрилат, метилакрилат и др. в присутствии целого ряда подобных соединений, среди которых следует отметить различные фенилазосметаны,

дитиокарбаматы, дисульфиды и др. [33–50]. Видное место в этих исследованиях занимают работы японских ученых и в особенности Отсу с сотр. [33, 34, 36, 41–52], выявивших ряд закономерностей полимеризации с участием инициаторов. Продемонстрированы также широкие возможности использования этих соединений для молекулярного дизайна синтезируемых полимеров [42, 44, 45, 50–52].

Общей чертой всех инициаторов, независимо от их строения, является наличие в их молекулах лабильных межатомных связей, способных в условиях синтеза к распаду с образованием пары первичных радикалов, по крайней мере один из которых не превращается в полимерный радикал, хотя и участвует в реакциях обрыва цепи. В качестве примера инициатора можно привести *z*-бензил-*N,N*-диэтилдитиокарбамат



который использовался для иницирования фотополимеризации стирола [49, 55–57]. Распад молекулы этого инициатора дает два первичных радикала А (бензильного) и В (дитиокарбамильного), значительно отличающихся химической активностью. Первичный активный радикал А, после присоединения им мономера, способен к дальнейшему росту в то время как другой первичный радикал В, вследствие его слишком малой активности, практически не реагирует с мономером в условиях синтеза. Кроме таких несимметричных существуют также симметричные инициаторы типа тетраэтилтиурамдисульфида



дающие при распаде два одинаковых неактивных радикала В. Наряду с рекомбинацией такого типа радикалов друг с другом при достаточно малой их концентрации они могут присоединять мономер и таким образом иницировать полимеризацию.

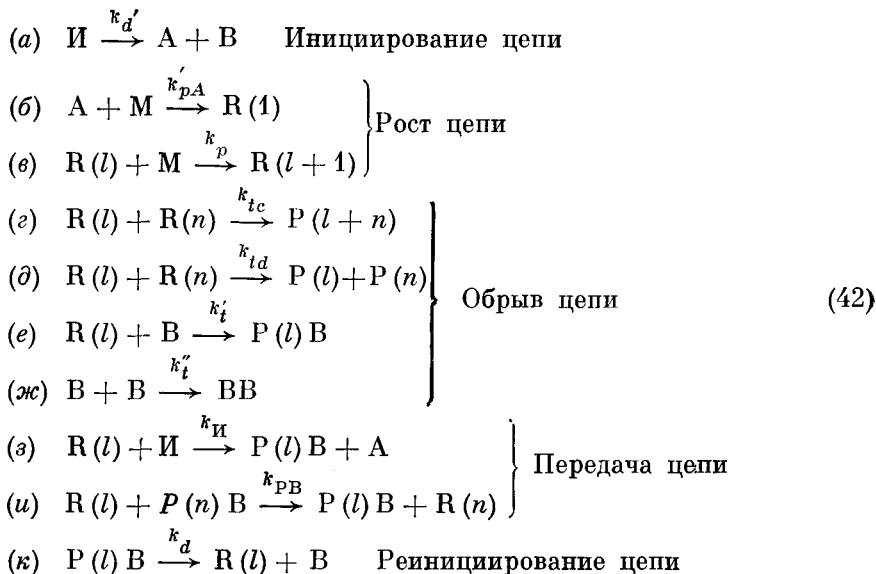
В зависимости от того, что служит основной причиной, вызывающей распад лабильной связи, различают термо- и фотонициаторы. Способность различных химических соединений выступать в качестве инициаторов каждого из этих типов обсуждалась в обзоре австралийских ученых [59].

2. Механизм и кинетика полимеризации

В ходе процесса с участием инициатора образуются полимерные цепи, содержащие на конце достаточно лабильную связь. В последующем каждая из таких цепей может распасться под действием тепла или света с образованием макрорадикала и малого радикала В, неспособного к иницированию новой полимерной цепи. Макрорадикал же, после присоединения им некоторого числа мономеров, рекомбинирует со стабильным радикалом В и превращается в полимерную молекулу макроинициатора. Последний снова распадается на пару существенно различающихся по активности радикалов и так далее. В соответствии с этой картиной ступенчатой полимеризации, каждая полимерная цепочка последовательно пребывает в двух состояниях: живом (как макрорадикал) и в мертвом

(как макромолекула). Поскольку полимерная цепь живет очень короткое время по сравнению с неактивным ее состоянием, то можно считать, что она растет отдельными ступеньками. На каждом таком шаге молекулярная масса возрастает ровно на одну длину элементарной цепи.

Особенности механизма радикальной полимеризации в присутствии инициаторов можно понять, если обратиться к общей кинетической схеме этого процесса, которая, например, в случае несимметричного инициатора II типа (V) имеет следующий вид:



Кроме обычных реакций традиционной радикальной полимеризации эта схема включает реакцию реиницирования (*к*), которая служит главной чертой рассматриваемого процесса. Второй важной особенностью этого процесса является то, что обрыв цепи в нем осуществляется только посредством реакции (*е*) путем рекомбинации полимерного и неактивного первичного радикалов.

Действительно, строгий анализ кинетических уравнений, отвечающих схеме (42), показал [55], что реакциями обрыва цепи (*г*), (*д*), (*ж*) по сравнению с реакцией (*е*) можно часто пренебречь. Условием для такого пренебрежения является достаточно большое значение безразмерного параметра $\Phi = k_i'(k_i k_i'')^{-1/2}$, зависящего только от элементарных констант реакции обрыва цепи. Это условие всегда выполняется, поскольку указанные константы диффузионно-контролируемых реакций связаны по порядку величины соотношениями $k_i'' \sim k_i' \sim (10^2 - 10^3) k_i$.

Теоретические выражения для скорости полимеризации под действием инициаторов [55]

$$W = k_p M \sqrt{I/k_i^e}, \quad \text{где } k_i^e = k_i \Phi \quad (43)$$

имеют тот же вид, что и для традиционной полимеризации. Единственным отличием служит замена обычной константы скорости обрыва k_i на ее эффективное значение k_i^e . Отношение последней к первой равно Φ и поэтому даже при одинаковой скорости иницирования I использование инициаторов приводит к замедлению скорости полимеризации более чем на порядок по сравнению с обычными инициаторами.

Простейшими являются системы, в которых константа k_d скорости распада концевой лабильной связи в макромолекуле не зависит от ее

длины и совпадает с константой k_d' распада инициатора. Для идеальных систем, где известный принцип Флори [21] выполняется для всех элементарных реакций, приведенная скорость полимеризации

$$W/M = k_p \sqrt{k_d C^0 / k_t^e}, \quad I = k_d C^0 \quad (44)$$

постоянна и пропорциональна квадратному корню из начальной концентрации инициатора $C_{и}^0$.

Наряду с идеальными системами, где это условие выполняется [41, 47], экспериментально обнаружено значительное число пар мономер + инициатор, для которых скорость полимеризации меняется с самого начала процесса [41, 42, 44]. Типичная форма кинетической кривой для таких неидеальных систем изображена на рис. 5. Из него видно, что на начальной стадии конверсии скорость ее изменения уменьшается, начиная с некоторого начального значения W_0 , постепенно выходя на стационарное значение W_s .

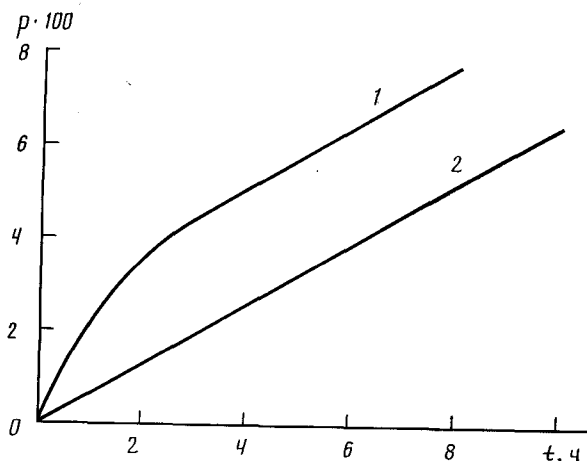


Рис. 5. Кинетические кривые фотополимеризации стирола в растворе бензола в присутствии инициатора (1) и макроинициатора (2), содержащего около 170 звеньев стирола [55–57]

Для объяснения такой формы кинетической кривой было высказано и экспериментально обосновано предположение о возможном нарушении принципа Флори в реакции иницирования полимеризации, протекающей с участием некоторых инициаторов [55]. Для этого методом спиновой ловушки [55–57] была измерена скорость распада концевых лабильных групп в узких фракциях макроинициаторов различной молекулярной массы, полученных в ходе фотополимеризации стирола в присутствии соединения (V). Представленные на рис. 6 результаты этого эксперимента демонстрируют достаточно резкое уменьшение константы k_d скорости реиницирования при увеличении числа звеньев l олигоинициаторов до некоторого предельного значения k_d при значениях l , превышающих приблизительно сто звеньев. Именно при достижении в процессе полимеризации величины R_N , близкой к 100, скорость полимеризации выходит на постоянное значение в полном соответствии с выражением (43). Последнее предсказывает также наличие пропорциональности как между начальной W_0 , так и стационарной W_s скоростями полимеризации и квадратным корнем из концентрации инициаторов. Этот вывод был экспериментально подтвержден [55–57] на примере фотополимеризации стирола в присутствии инициатора (V) в широком диапазоне кон-

центраций последнего. Кроме того оказалось, что найденное экспериментальное отношение W_0/W_s в этом диапазоне практически одинаково и равно приблизительно трем. Это как раз совпадает с предсказаниями теории, если принять во внимание изображенную на рис. 6 зависимость константы k_d скорости распада макроинифертеров от их длины.

Поскольку эта зависимость в данной системе важна только для макроинифертеров длиной менее ста звеньев, то в случае инициирования полимеризации более высокомолекулярными гомологами можно ожидать неизменного значения ее скорости W с самого начала процесса. Кроме того это значение W должно совпадать со стационарной скоростью полимеризации W_s , проводимой в тех же условиях в присутствии низкомолекулярного инициатора (V). Действительно, экспериментальная кинетическая кривая 2 на рис. 5 полностью подтверждает эти теоретические выводы.

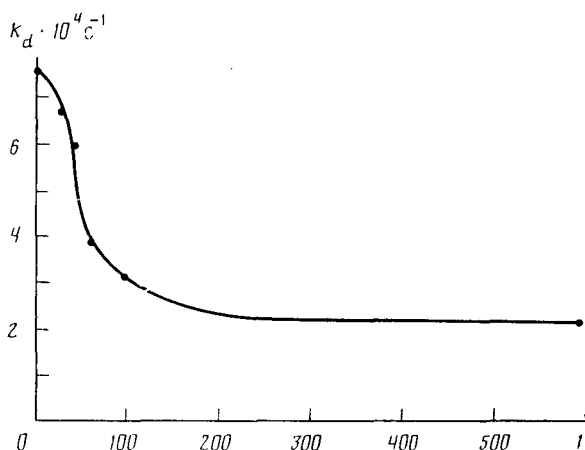


Рис. 6. Зависимость константы распада лабильной связи в молекуле макроинифертера (олигостирола с концевой тиокарбаматной группой) от степени полимеризации последней [55–57]

Сам факт, что в ходе полимеризации в присутствии инициатора практически отсутствуют реакции обрыва цепи путем взаимодействия полимерных радикалов друг с другом, приводит к интересным выводам, касающимся кинетики некоторых весьма важных промышленных процессов. К их числу относится представляющая значительный интерес в производстве пластиков и особенно органических стекол полимеризация виниловых мономеров в массе. При протекании таких процессов обычно в области средних конверсий наблюдается резкое увеличение скорости полимеризации, которое может превышать в несколько десятков раз ее начальное значение. Это явление, называемое «гель-эффект», является крайне нежелательным при проектировании промышленных производств, поскольку вызывает перегревы в реакционной системе и ухудшение эксплуатационных параметров полимера.

Причина «гель-эффекта» — значительное уменьшение константы k_t скорости реакций (2) и (3) на схеме (42), связанное с существенным замедлением взаимной диффузии макрорадикалов при концентрировании раствора в результате превращения мономера в полимер. Поскольку в ходе полимеризации с участием инициатора эти реакции обрыва цепи не играют существенной роли, есть все основания ожидать отсутствия «гель-эффекта» в таких процессах. Этот теоретический вывод был убедительно подтвержден [58] на примере полимеризации в массе стирола

и метилметакрилата в присутствии в качестве инициатора N,N,N',N'-тетраэтилтиурамдисульфида.

В заключение этого раздела естественно сформулировать количественные условия применимости описанного выше инициаторного механизма радикальной полимеризации. Здесь наиболее важно ответить на вопрос — будет или нет конкретный инициатор проявлять свойства инициатора. Это зависит как от наличия реакции реиницирования, так и от выбора канала реакции менее активным из двух первичных радикалов, образующихся при распаде молекулы инициатора.

Этот первичный радикал В имеет две возможности вступить в реакцию либо с мономером М, либо с полимерным радикалом R. Какая из этих реакций будет преобладающей, зависит от соотношения между их вероятностями $\mathcal{P}_a = k_{pA}M$ и $\mathcal{P}_i = k_o'R$. Очевидно, что если превалирует реакция активации первичного радикала В, то реализуется режим традиционной радикальной полимеризации. В противоположном случае, при $\mathcal{P}_a \ll \mathcal{P}_i$, когда доминирующей для В является реакция обрыва, полимеризация будет протекать в инициаторном режиме. Соответствующая ему область скоростей полимеризации тем шире, чем больше отношение констант k_{pA}/k_{pB} скоростей реакций присоединения мономера к активному А и неактивному В первичным радикалам. Только при достаточно большой разнице в их активностях возможно выполнение неравенств

$$1 \ll \frac{W}{W^*} \ll \frac{k'_{pA}}{k'_{pB}}, \text{ где } W^* = \frac{k'_{pB}k_p}{k'_i} M^2, \quad (45)$$

при выполнении которых реализуется инициаторный механизм полимеризации. Первое неравенство означает, что скорость полимеризации должна быть достаточно велика по сравнению с некоторым характерным ее значением W^* , для того, чтобы первичные радикалы В не успевали инициировать полимерные цепи. В то же время скорость W , согласно второму неравенству должна быть существенно меньше величины $(k'_{pA}/k'_{pB})W^*$, чтобы исключить обрыв цепи на первичных радикалах А, который приводит к образованию неспособных к реиницированию молекул полимера.

3. Молекулярно-массовое распределение и его характеристики

При инициаторном механизме полимеризации макромолекулы состоят из нескольких элементарных цепей. Это позволяет воспользоваться для расчета ММР полимера в идеальных системах принципом суперпозиции, сформулированным в разделе II.3. Найденная в пренебрежении реакциям передачи цепи производящая функция

$$U(x, t) = [e^{(x-1)\tau} - e^{-\tau}] / [1 - e^{-\tau}], \text{ где } \tau = kat \quad (46)$$

приводит к простым выражениям

$$P_N = \frac{\tau \langle v \rangle}{1 - \exp(-\tau)}, \quad K = \frac{[1 - \exp(-\tau)]}{\tau} \left[\tau + 2 \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \right] \quad (47)$$

для среднечисловой степени полимеризации и коэффициента полидисперсности. Увеличение числа элементарных цепей в макромолекулах естественно способствует росту их молекулярной массы и сужению ММР, что видно из формул (47). Однако противоположные этим эффекты вызывают уменьшение в ходе полимеризации длины $v = v^0 M/M^0$ кинетической цепи от ее начального значения $v = v^0$ до $v = 0$ при изменении concentra-

нии мономера от M^0 до 0. С учетом этого эффекта формулы (47) принимают вид

$$P_N = \frac{v^0(1 - e^{-\beta\tau})}{\beta(1 - e^{-\tau})}, \quad \beta = \frac{C^0}{M^0} v^0, \quad v^0 = \frac{k_p M^0}{(k_t \Phi k_d C^0)^{1/2}} \quad (48)$$

$$K = (1 - e^{-\tau}) [\beta \operatorname{cth}(\beta\tau/2) + 1] \quad (49)$$

Величина P_N возрастает со временем от значения $P_N^0 = v^0$ до $P_N^* = v^0 \beta^{-1}$, где значение параметра β^{-1} , имеющего смысл среднего числа \bar{m} элементарных цепей в макромолекуле конечного полимера, может быть достаточно велико при инифертерном механизме полимеризации. В этом случае предельное при $\tau \rightarrow \infty$ значение $K = 1 + \beta$ коэффициента полидисперсности (49) мало отличается от единицы, что свидетельствует о достаточно высокой степени однородности ММР конечных продуктов полимеризации. Формулы (48) и (49) предсказывают монотонное изменение величин P_N и K со временем.

Что же касается функции ММР, то явное выражение для нее можно привести в двух важных случаях. Один из них относится к области начальных конверсий

$$f_N(l, t) = (\tau/v^0) \exp[-\tau(z/\tau - 1)^2] \psi(z), \quad (50)$$

$$\psi(z) = \exp(-2z) I_1(2z)/z, \quad z = (l\tau/v^0)^{1/2}$$

где I_1 — модифицированная функция Бесселя первого рода первого порядка. Другой описывает конечные продукты полимеризации

$$f_N(l, \infty) = [v^0 \Gamma(1/\beta)]^{-1} (l/v^0)^{1/(\beta-1)} \exp(-l/v^0), \quad (51)$$

где Γ — гамма-функция Эйлера.

Включение в рассмотрение реакций (з) и (u) из схемы (42), учитывающих передачу цепи на инифертер, приводит лишь к не принципиальным модификациям формул (46)–(49). Все они сохраняют свой вид как функции τ , при замене в них средней длины v кинетической цепи на среднюю длину $v[1 + k_u C^0 (k_t \Phi k_d C^0)^{-1/2}]^{-1}$ элементарной цепи.

В более общей модели идеальной полимеризации лабильные связи в исходном инифертере и в молекулах полимера кинетически различаются. При большом отличии $k_d' \gg k_d$ в константах k_d' и k_d скоростей реакций их распада полимеризация фактически будет протекать в две стадии. На первой сравнительно короткой стадии распадутся все молекулы исходного инифертера и образуются макромолекулы, состоящие каждая ровно из одной элементарной цепи. В ходе второй более продолжительной стадии эти молекулы макроинифертера будут инициировать дальнейшую полимеризацию. При этом существенно, что ММР образующихся продуктов будет вначале расширяться, а затем сужаться. Такой немономонный характер изменения коэффициента полидисперсности k возможен в системах, где константа k_d распада лабильной связи достаточно резко падает с длиной содержащей ее молекулы макроинифертера. Этот теоретический вывод следует из решения системы кинетических уравнений, приведенной в работе [55] для случая произвольной зависимости $k_d(l)$. Экспериментальные кривые $K(t)$, полученные при полимеризации стирола в присутствии инифертера (V) [56] проходят в некоторых случаях через максимум, подтверждая выводы теории.

Одной из наиболее характерных черт полимеризации с участием инифертеров является линейный рост с конверсией p среднечисловой молекулярной массы образующихся продуктов [38, 41–43, 48, 53–57]. Такая зависимость $P_N = (M^0/I^0)p$ следует непосредственно из самого инифертерного механизма полимеризации в области конверсий $p \gg p^* = k_p(I^0/$

$(k_i \Phi k_d')^{1/2}$, где в реакционной системе практически отсутствует исходный инициатор. Поскольку каждая его молекула распавшись, инициировала полимерную цепь, то концентрация последних при $p \gg p^*$ совпадает с I^0 [42, 44–45, 53–57]. При достаточно малых конверсиях, сравнимых с p^* , выражение $P_N = (M^0/I^0)p$ естественно несправедливо, поскольку в этой области конверсий число полимерных цепей растет с конверсией. Правильная экстраполяция зависимости P_N в точку $p=0$ дает значение $P_N = v^0 = k_p M (k_i \Phi k_d' C^0)^{-1/2}$, отражающее то обстоятельство, что образующиеся в самом начале полимеризации макромолекулы состоят только из одной элементарной цепи.

В заключение гл. III можно сказать о том, что в настоящее время имеется достаточно экспериментально обоснованное представление об основных особенностях его инифертерного механизма полимеризации. Естественно, что в отдельных конкретных процессах возможны побочные реакции, не представленные на схеме (42), которые следует принимать во внимание при расчете кинетики полимеризации и ММР ее продуктов. Учет этих побочных реакций связан со спецификой конкретной пары мономер-инифертер, каждая из которых может отличаться своими принципиальными особенностями. В то же время наиболее характерные общие черты, присущие инифертерному механизму полимеризации, отражены простейшей ее кинетической схемой (42).

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радикальная полимеризация в присутствии полифункциональных инициаторов и инифертеров, несмотря на принципиальные различия в механизме формирования полимерных цепей, имеет целый ряд общих особенностей. Перечислим основные из них, отличающие эти процессы от обычной полимеризации с участием традиционных инициаторов.

Важнейшей среди таких особенностей является непрерывный рост молекулярного веса полимера с конверсией, который описывается линейным законом при достаточно большом среднем числе элементарных цепей в макромолекуле. В этих условиях исходный инициатор исчезает на самых ранних стадиях процесса, после чего число полимерных цепей остается неизменным и идет лишь увеличение их длины.

Вторая общая особенность процессов заключается в том, что механизм формирования макромолекул в ходе полимеризации способствует снижению конверсионного уширения ММР, обязанного исчерпанию концентраций мономера и инициатора в ходе процесса. По этой же причине следует ожидать заметного повышения композиционной однородности продуктов совместной полимеризации, полученных на глубоких конверсиях.

Третьей общей чертой обоих процессов является образование в ходе их молекул макроинициаторов, которые после выделения способны при соответствующих условиях при новом контакте с мономером к дальнейшему росту молекулярного веса. Это свойство позволяет использовать оба типа нетрадиционных инициаторов для синтеза блоксополимеров. При этом полипероксиды позволяют получать макромолекулы с достаточно большим числом блоков, в то время как инифертеры используются для получения диблочных сополимеров.

К основным недостаткам полифункциональных инициаторов относится неэффективность их применения при полимеризации мономеров типа метилметакрилата, где достаточно велика доля радикалов, гибнущих по механизму диспропорционирования. Этого недостатка лишена полимеризация, инициированная инифертерами. Использование инифертеров позволяет кроме того практически полностью устранить нежелательный «гель-эффект», проявляющийся в процессах полимеризации в массе некоторых мономеров. Полипероксиды этого сделать не позволяют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С. // Высокомол. соед. 1978. Т. 20А. С. 1923.
2. Иванчев С. С. // Радикальная полимеризация. Ленинград: Химия, 1985. С. 47.
3. Simionescu C. I., Comanita E. et al. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 1.
4. Nyugen O., Weidner R. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 73. P. 145.
5. Коноваленко В. В., Иванчев С. С. // Реакции в полимерных системах/Под ред. С. С. Иванчева. Ленинград: Химия, 1987. С. 5.
6. Mikundun T., Kishore K. // Progr. Polym. Sci. 1990. V. 15. P. 475.
7. Иванчев С. С., Галибей И. И., Юрженко А. И. // Высокомол. соед. 1965. Т. 7. С. 74.
8. Иванчев С. С., Присяжнюк А. И., Ефимова Л. И. // Там же. 1970. Т. 12Б. С. 726.
9. Присяжнюк А. И., Иванчев С. С. // Там же. 1970. Т. 12А. С. 450.
10. Толпыгина Т. А., Галибей И. И., Иванчев С. С. // Там же. 1972. Т. 14А. С. 1027.
11. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. С. 664.
12. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л. // Высокомол. соед. 1974. Т. 16А. С. 829.
13. Жеребин Ю. Д., Иванчев С. С., Домарева Н. М. // Там же. 1974. Т. 16А. С. 893.
14. Ivanchev S. S., Ivanova N. G., Zherebin Yu. L. // Plaste und Kautschuk. 1976. B. 23. S. 5.
15. Еригова С. Г., Иванчев С. С. // Высокомол. соед. 1969. Т. 11А. С. 2082.
16. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Домарева Н. М. // Там же. 1976. Т. 18А. С. 2788.
17. Цветков Н. С., Марковская Р. Ф. // Изв. вузов. 1986. Сер. Химия. Т. 11. С. 936.
18. Цветков Н. С., Марковская Р. Ф. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 57.
19. Цветков Н. С., Марковская Р. Ф. и др. // Высокомол. соед. 1972. Т. 14А. С. 2072.
20. Галибей В. И., Архипова-Каленченко Е. Г. // Журн. орг. химии. 1977. Т. 13. С. 227.
21. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
22. Цветков Н. С. // Высокомол. соед. 1961. Т. 3. С. 408.
23. Кучанов С. И., Иванова Н. Г., Иванчев С. С. // Там же. 1976. Т. 18А. С. 1870.
24. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
25. Smets G., Woodward A. E. // J. Polym. Sci. 1954. V. 14. P. 126.
26. Woodward A. E., Smets G. // Ibid. 1955. V. 17. P. 51.
27. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Домарева Н. М. // Высокомол. соед. 1976. Т. 18А. С. 2788.
28. Piirma I., Chou L.-P. H. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. P. 2051.
29. Gunesin B. Z., Piirma I. // Ibid. 1981. V. 26. P. 3103.
30. Hazer B., Ayas A., Besirli N. et al. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 1987.
31. Иванов В. А., Кучанов С. И., Иванчев С. С. // Высокомол. соед. 1977. Т. 19А. С. 1684.
32. Иванчев С. С., Аргамонова Т. М., Белов И. Б. и др. // Там же. 1979. Т. 21Б. С. 426.
33. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 127.
34. Otsu T., Nayatani K. // Makromol. Chem. 1958. V. 27. P. 149.
35. Ferrington T., Tobolsky A. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 77. P. 4510.
36. Otsu T., Kinoshita Y., Imoto M. // Makromol. Chem. 1964. V. 73. P. 225.
37. Бениска И. // Высокомол. соед. 1971. Т. 23А. С. 1790.
38. Borsig E., Lazar M., Capla M. // Makromol. Chem. 1967. V. 105. P. 212.
39. Bledzki A., Balard H. // Ibid. 1981. V. 182. P. 3195.
40. Misra G. S., Hafeez A., Sharma K. S. // Ibid. 1962. V. 51. P. 123.
41. Otsu T., Yoshida M., Tazaki T. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 133.
42. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. // Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 45.
43. Otsu T., Yoshida M. // Ibid. 1982. V. 7. P. 197.
44. Otsu T., Kuriyama A. // Ibid. 1984. V. 11. P. 135.
45. Otsu T., Kuriyama A. // J. Macromol. Sci. A. 1984. V. 21. P. 961.
46. Otsu T., Yamashita K., Tsuda K. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 287.
47. Otsu T., Tazaki T. // Polym. Bull. 1986. V. 16. P. 277.
48. Otsu T., Matsumoto A., Tazaki T. // Ibid. 1987. V. 17. P. 323.
49. Otsu T., Matsunaga T., Kuriyama A. et al. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. P. 643.
50. Otsu T., Kuriyama A. // Polym. J. 1985. V. 17. P. 97.
51. Kuriyama A., Otsu T. // Ibid. 1984. V. 16. P. 511.
52. Otsu T., Ogawa T., Yamamoto T. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2087.
53. Niwa M., Matsumoto T., Izumi H. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. P. 567.
54. Niwa M., Sako Y., Shimizu M. // Ibid. 1987. V. 24. P. 1315.
55. Кучанов С. И., Заремский М. Ю. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. С. 371.
56. Заремский М. Ю., Гарина Е. С. и др. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., № 4690-Б89.
57. Заремский М. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1990. 114 с.
58. Заремский М. Ю., Мельников С. М., Оленин А. В. и др. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32Б. С. 404.
59. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. // Comprehensive Polymer Science/Eds. G. C. Eastmond et al. London.: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 143.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова