

Ф. Р. Гайсин, Ю. М. Сивергин, О. С. Садыкова,
С. М. Усманов, Д. А. Шиян, Н. В. Улитин

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ТРЁХМЕРНОГО СТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ключевые слова: кинетика, трёхмерная свободнорадикальная полимеризация, метод Монте-Карло, тетрафункциональный мономер, сшивки, свободный радикал, циклы, гранулометрическое распределение.

Используя разработанную модель, была исследована кинетика формирования единичного трёхмерного структурного элемента в условиях трёхмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. Для разных режимов полимеризации были выявлены кинетические зависимости степени полимеризации, свободных радикалов, числа сшивок и циклов и др. параметров

Keywords: kinetics, three-dimensional free-radical polymerization, the Monte Carlo method, tetrafunctional monomer, crosslinking, free radical, cycles, particle size distribution.

The kinetics of formation of a single three-dimensional structural element in terms of three-dimensional free-radical polymerization of tetrafunctional monomers were investigated using mathematical model. For different modes of polymerization kinetic correlations of degree of polymerization, free radicals, number of crosslinks, cycles, and other parameters are identified.

Введение

Как известно, экспериментальное получение информации о кинетике трёхмерной свободнорадикальной полимеризации мультифункциональных мономеров и олигомеров является сложной проблемой, о чём свидетельствуют имеющиеся в литературе [1-4] достаточно поверхностные и скудные сведения о кинетике этого процесса. Подобные кинетические данные есть брутто-данные о процессе трёхмерной полимеризации, не отражающие ряд деталей об этом процессе, а их интерпретация зачастую несёт налёт спекулятивных гипотез.

Разработанная модель [5], позволяет получить кинетические зависимости степени полимеризации P_n , числа радикалов разной реакционной способности N_R и $N_{R'}$, числа сшивок N_{cr} и циклов N_{cy} , числа реакций $R-PG$, $R'-PG$, $R-R$, $R-R'$ и $R'-R'$, доли остаточной ненасыщенности D и представление о характере гранулометрического распределения ГМР [5-7].

Эксперимент не позволяет получить указанной информации. Ранее мы показали [5-7], как влияют на эти зависимости изменение соотношения констант скоростей иницирования k_i и роста цепи k_p (в пределах $k_i/k_p = (0.0001 \div 100)$ при $k_p = 400$ л/(моль·с); было принято, что константа скорости роста цепи $k'_p = 0.1k_p$), размеров реакционного объёма (на решётке размерности $3^3 \div 100^3$), геометрии решётки (щель, пластина, простая кубическая), активности стенок реактора. Модель ГСУ была применена в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ), множество которых образует макротело трёхмерного полимера. Эти результаты получить экспериментальным путём на уровне современной экспериментальной техники не представляется возможным. Разработанный нами подход реализован только в наших работах и результаты описаны, например, в работах [5-7], в которых, в том числе, и детально проанализировано современное состояние проблемы исследования трёхмерной свободнорадикальной полимеризации

мультифункциональных мономеров, что освобождает нас от повторного описания литературы по рассматриваемой проблеме.

В настоящей работе мы исследовали влияние на кинетику трёхмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров (ТФМ) при вариации соотношения k_i/k_p в условиях изменения констант скоростей реакций k_i , k_p и k'_p .

Экспериментальная часть

Моделирование трёхмерной свободнорадикальной полимеризации ТФМ осуществляли статистическим методом Монте-Карло (МК) на простой кубической решётке размерности $30 \times 30 \times 30$ с инертными стенками. Ранее данный подход был успешно применен в работах [8, 9] для моделирования сополимеризации бутадиена с изопреном и полимеризации диаллилизифталата. Случайным образом на решётке располагали молекулу (M) ТФМ и иницировали одну из двойных связей (выбор был случаен) ТФМ. В рамках формирования ЕТСЭ реакция иницирования M реализуется только один раз – в момент начального акта иницирования цепи. На последующих стадиях процесса иницируются подвешенные к макроцепям двойные связи PG (долю этих групп обозначим символом D); полагаем реакционную способность двойной связи в M и PG одинаковой. При моделировании учитывали следующие реакции:

$$v_i = k_i [R_0] [M] \quad (1)$$

$$v_i' = k_i [R_0] [PG] \quad (1.a)$$

После стадии иницирования цепи возможно протекание реакций роста цепи

$$v_p = k_p [R] [M] \quad (2)$$

$$v_p' = k_p' [R'] [M] \quad (3)$$

и обрыва цепи

$$v_t = k_t [R]^2 \quad (4)$$

$$v_t = k_t [R] [R'] \quad (5)$$

$$v_t'' = k_t [R']^2 \quad (6)$$

где R – радикал, R' – менее активный радикал и он характеризуется меньшей реакционной способностью по сравнению с R вследствие большей стерической затруднённости у R' . В этих уравнениях $v_b, v'_b, v_p, v'_p, v_t, v'_t, v''_t$ и k_b, k_p, k'_p, k_t – скорости и константы скорости реакций инициирования, роста и обрыва цепи; R_0 – первичный иницирующий радикал.

В процессе реализации трёхмерной полимеризации ТФМ протекают реакции сшивания (7-11) и циклообразования (12-16) по механизмам R - PG , R' - PG , R - R , R - R' и R' - R' :

$$v_{cr} = k_{cr} [R][PG] \quad (7)$$

$$v'_{cr} = k'_{cr} [R'][PG] \quad (8)$$

$$v_{tcr} = k_{tcr} [R][PG] \quad (9)$$

$$v'_{tcr} = k'_{tcr} [R][R'] \quad (10)$$

$$v_{tcr}'' = k_{tcr} [R]^2 \quad (11)$$

$$v_{cy} = k_{cy} [R][PG] \quad (12)$$

$$v'_{cy} = k'_{cy} [R'][PG] \quad (13)$$

$$v_{tcy} = k_{tcy} [R]^2 \quad (14)$$

$$v'_{tcy} = k_{tcy} [R][R'] \quad (15)$$

$$v''_{tcy} = k_{tcy} [R']^2 \quad (16)$$

Здесь – $v_{cr}, v'_{cr}, v_{tcr}, v'_{tcr}, v''_{tcr}, v_{cy}, v'_{cy}, v_{tcy}, v'_{tcy}, v''_{tcy}$ – скорости реакций сшивания и циклообразования, $k_{cr}, k'_{cr}, k_{tcr}, k_{cy}, k'_{cy}, k_{tcy}$ – константы скоростей этих же реакций. Реакции (7, 8) и (12, 13) включаются в реакции (2, 3), а реакции (9-11, 14-16) включаются в реакции (4-6). Возможность протекания той или иной элементарной реакции из вышеупомянутых будет определяться вероятностью попарных встреч (контактом) соответствующих реакционно-способных центров.

При расчёте вероятности реакций p_i учитывали шесть элементарных стадий $j = 1...6$ (здесь p_i есть статистический вес i -той реакции). На каждом этапе моделирования необходимо выявить, какая именно из этих шести реакций осуществится. Номер стадии j находим из условия:

$$\sum_{i=1}^{j-1} p_i < \xi_1 < \sum_{i=1}^j p_i \quad (17)$$

где $p_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$ – вероятность протекания i -ой элементарной стадии, (или p_i есть статистический вес i -той реакции); обозначив через V_i – скорость i -той реакции,

получим $V = \sum_i V_i = v_i + v_p + v'_p + v_t + v'_t + v''_t$; общая вероятность $P = \sum_i p_i = 1$.

Время ожидания конкретной элементарной стадии полимеризации находим из соотношения:

$$\tau_k = \frac{-\ln \xi_2}{\sum_i V_i}, \quad (18)$$

здесь ξ_1 и ξ_2 – случайные числа, равномерно распределённые в интервале (0,1). В произведении $t k_p$ параметр k_p есть константа скорости роста цепи псевдопервого порядка. Общее время полимеризации (T_{pol}) определялось суммой времен ожидания всех стадий

$$T_{pol} = \sum_k \tau_k \quad (19)$$

На начальных стадиях полимеризации трёхмерная полимеризация ТФМ есть чисто стохастический процесс (выбор возможной реакции и др.), но начиная с определённой степени превращения (G) вмешивается элемент детерминизма и его вклад возрастает с ростом G с переходом на конечных стадиях процесса преимущественно в детерминистский режим.

Помимо реакций квадратичного обрыва радикалов R и R' в реакционной системе имеет место линейный обрыв радикалов с их иммобилизацией (автоматически учитываемый как остаточные радикалы R и R'):



$$v_{tl} = k_{tl} [R][Y] \quad (20)$$

$$v'_{tl} = k'_{tl} [R'][Y] \quad (21)$$

где $v_{tl}, v'_{tl}, k_{tl}, k'_{tl}$ – скорости и константы скорости линейного обрыва радикалов.

Из схем реакций ясно, что нарастание молекулярной массы остова ЕТСЭ происходит только по реакциям роста цепи (2, 3). Реакции сшивания и циклообразования не ведут к росту молекулярной массы ЕТСЭ, а обуславливают лишь топологические изменения в остова ЕТСЭ – сшивание макроцепей между собой либо образование циклических структур разного размера. Процесс проводили до наступления момента возможности протекания реакций (исчерпание доступных двойных связей и т. д.). Повторное посещение узлов было запрещено (отсутствие самопересечений).

При моделировании процесса полимеризации ТФМ методом МК на каждом этапе моделирования случайным образом выявляли выбор элементарной реакции (случайный выбор состояния, в которое перейдет реакционная система), ее направление, расположение молекулы ТФМ, выбор функциональной группы, время ожидания перехода [2, 8].

Были приняты следующие значения для констант скоростей реакций: $k_i = 400$ и 4000 л/(моль·с), $k_p = 40$ и 400 л/(моль·с), $k_t = 10^6$ л/(моль·с), $k'_p = 4$ и 40 л/(моль·с). Были выбраны режимы полимеризации ТФМ: $k_i:k_p:k'_p = 400:400:40$ (режим I), $4000:400:40$ (режим II), $400:40:4$ (режим III), $400:40:40$ (режим IV). Длина молекул ТФМ составляла 2 ребра решётки (3 узла). Усреднение получаемых параметров к текущему моменту времени проводили по 5000 реализаций (опытов) экспери-

мента; понятно, что каждый опыт есть независимое от других опытов событие.

Результаты и их обсуждение

Для виниловых мономеров характерно изменение величин k_p в широких пределах (например, при $T = 300\text{ K}$ для бутадиена $k_p = 20\text{ л/(моль·с)}$, стирола – 36-70, метакрилатпроизводных – 310-600, винилацетата – 900-1400 л/(моль·с) и т. д.) и эти данные послужили основанием для выбора значений k_p в данной работе.

Как следует из рис. 1, зависимость $P_n(t)$ при соотношении $k_i/k_p = 1$ сдвинута вправо по оси t (рис. 1, кривая 1, режим I) по сравнению с кривыми $P_n(t)$ для других режимов полимеризации ($k_i/k_p = 10$, рис. 1, режимы II-IV). Соотношение $k_i/k_p = 10$ выбрали путём увеличения $k_i = 4000\text{ л/(моль·с)}$ (рис. 1, кривая 2, режим II) и уменьшения $k_p = 40\text{ л/(моль·с)}$ (рис. 1, кривая 4, режим IV). Обе кривые при увеличении соотношения k_i/k_p сдвигаются влево по оси t (ускорение процесса) и практически совпадают друг с другом. Уменьшение значения k'_p в десять раз ($k'_p = 4\text{ л/(моль·с)}$, рис. 1, кривая 3, режим III) не повлияло на положение кривой 3 и оно практически совпало с положением кривой 4 (рис. 1), за исключением того, что при режиме IV полимеризация ТФМ прекратилась при более низких значениях P_n (табл. 1). Предельное значение P_n возрастает в ряду режимов $\text{IV} < \text{I} < \text{II} < \text{III}$, т. е. на конечных стадиях полимеризации ТФМ различие в режимах заметнее.

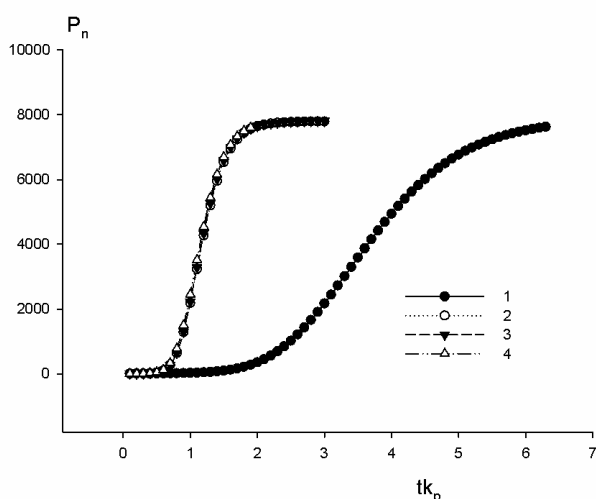


Рис. 1 – Зависимость степени полимеризации P_n ЕТСЭ от времени при разных режимах полимеризации ТФМ: режим I (кривая 1), режим II (2), режим III (3), режим IV (4)

Из анализа кинетических зависимостей числа радикалов N_R и $N_{R'}$ следует, что рост константы скорости иницирования k_i ускоряет, как и ожидалось, образование радикалов R (рис. 2) по сравнению с режимом I. Эти зависимости числа радикалов проявляют между собой некоторое различие: наиболее близки между собой режимы II и III, несмотря на различие в значениях k'_p ; для режима IV характерно запределывание процессов изменения N_R и $N_{R'}$ при более низких величинах P_n и степени превращения; число N_R растёт в ряду режимов $\text{I} < \text{IV} < \text{II} < \text{III}$,

а число $N_{R'}$ в ряду режимов $\text{IV} < \text{II} \approx \text{III} < \text{I}$ (табл. 1); в режиме IV имеем условия $k_i > k_p$ и $k_p = k'_p$, обеспечивающие высокое значение N_R (накопление R) и низкое – $N_{R'}$ (расход R'). Т. е. для мономеров с меньшими значениями k_p при условии $k_p = k'_p$ имеет место более высокая скорость расхода радикалов с более высокими стерическими затруднениями, а уменьшение k'_p в десять раз по сравнению с k_p ведёт к их накоплению (режим III, табл. 1, рис. 2). Увеличение k_i (режим II) привело к повышенному накоплению N_R по сравнению с режимом I (рис. 2, табл. 1), причём, в условиях режима I происходит более высокое накопление числа $N_{R'}$. Запределывание кривых N_R при режимах II и III вызвано протеканием реакции образования R в большей степени при этих режимах, чем при других режимах полимеризации ТФМ, причём радикалы оказываются в физических ловушках и недоступны для участия в реакциях роста и обрыва цепи.

Таблица 1 – Предельные значения кинетических параметров при разных режимах полимеризации ТФМ

	P_n	N_R	$N_{R'}$	$N_R + N_{R'}$	D	N_{PG}	k_{pack}
I	7627	1411	196	1607	0.0342	268	0.733
II	7789	1651	127	1778	$8 \cdot 10^{-4}$	1.4	0.699
III	7807	1655	126	1781	$5 \cdot 10^{-4}$	1.4	0.701
IV	7606	1632	78	1710	$9 \cdot 10^{-4}$	2.2	0.685

Кинетические кривые образования числа сшивок N_{cr} и циклов N_{cy} , как и кривые $P_n(t)$, близки для режимов II-IV (рис. 3). Предельные значения N_{cr} возрастают в ряду режимов $\text{IV} < \text{I} < \text{II} < \text{III}$, а число циклов N_{cy} в ряду режимов $\text{III} \approx \text{II} < \text{IV} < \text{I}$ (табл. 2). Кривые $N_{cr}(t)$ располагаются заметно выше кривых $N_{cy}(t)$ (рис. 3). Ряды режимов для P_n и N_{cr} совпадают друг с другом.

Сшивки и циклы образуются по механизмам реакций типа $R-PG$, $R'-PG$, $R-R$, $R-R'$ и $R'-R'$. Из табл. 2 и рис. 4 (для иллюстрации взят режим III) следует, что превалирующим механизмом образования сшивок и циклов является реакция $R-PG$, затем реакции $R-R$ и $R-R'$, а наименьший вклад вносят реакции $R'-R'$ и $R'-PG$. По числу протекающих реакций наблюдаем следующие закономерности в зависимости от режима процесса: $R-PG - \text{IV} < \text{II} \approx \text{III} < \text{I}$, $R-R - \text{I} < \text{II} \approx \text{III} < \text{IV}$, $R-R' - \text{IV} < \text{II} \approx \text{III} < \text{I}$, $R'-R' - \text{II} \approx \text{III} \approx \text{IV} < \text{I}$, $R'-PG - \text{II} \approx \text{III} < \text{IV} < \text{I}$ (рис. 4, табл. 2). Как видим, по вкладу реакций с разными механизмами в процессы сшивания цепей и циклообразования, наиболее близкими являются режимы II и III, для которых характерно одинаковое уменьшение соотношения констант скоростей реакций $k_i: k_p: k'_p$.

Для кривых падения доли подвешенных двойных связей $D(t)$ характерно близкое совпадение кривых $D(t)$ для режимов II – IV и выраженный сдвиг кривой $D(t)$ вправо по оси для режима I (рис. 5). Предельное значение числа остаточных двойных связей составляет $1.5 \div 2$ двойных связей для режимов II – IV и 268 двойных связей для режима I.

Гранулометрическое распределение (ГМР) ЕТСЭ характеризуется бимодальными кривыми ГМР (рис. 6, режим IV) с такими характеристиками:

	Пик 1		
	Доля	Предел P_n	Макс с P_n
I	0.26	2÷65	5
II	0.27	2÷55	5
III	0.267	2÷45	5
IV	0.28	2÷65	5

	Пик 2		
	Доля	Предел P_n	Макс. с P_n
I	0.74	7520÷8045	7920
II	0.73	7635÷7980	7840
III	0.73	7610÷7955	7830
IV	0.72	7605÷7955	7845

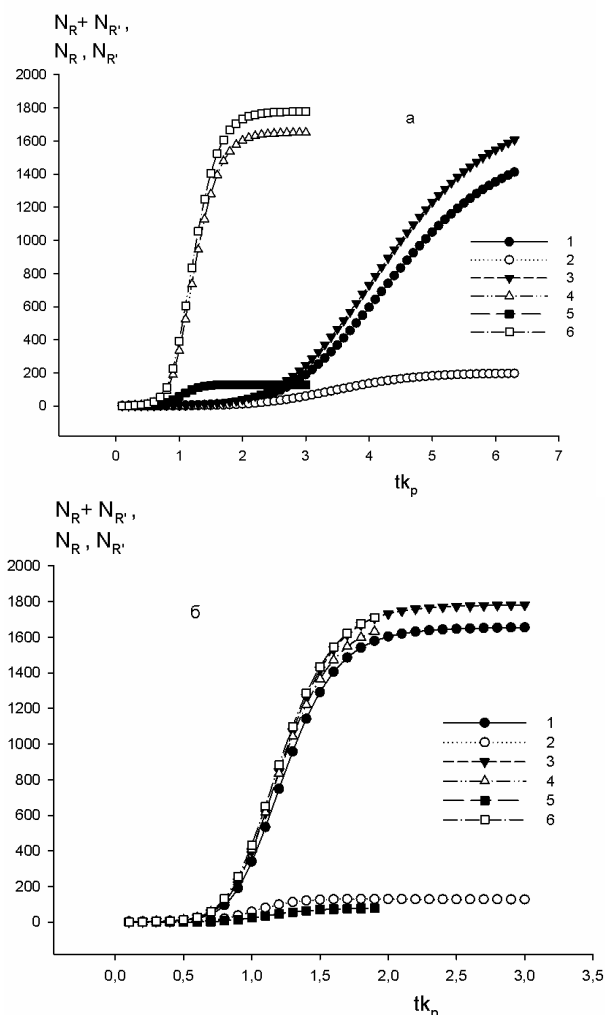


Рис. 2 – Изменение числа радикалов N_R (кривые 1, 4), $N_{R'}$ (2, 5) и суммы ($N_R + N_{R'}$) (3, 6) от времени при разных режимах полимеризации ТФМ: а. режим I (кривые 1-3), режим II (кривые 4-6); б. режим III (кривые 1-3), режим IV (кривые 4-6)

Характеристики для пика 1 (область ЕТСЭ с низкими значениями P_n) близки между собой для всех режимов полимеризации ТФМ, а для пика 2

имеет место более широкий пик для режима I по сравнению с режимами II-IV. Из ГМР следует, что при всех режимах содержится довольно значительная доля низкомолекулярных ЕТСЭ, играющих роль структурных дефектов. К структурным дефектам относятся и не прореагировавшие двойные связи, свободные радикалы и циклы. Перечисленная совокупность дефектов с точки зрения прочностных свойств полимеризата играет отрицательную роль, существенно снижая теоретическую прочность макротола до технической, находимой экспериментально.

Коэффициент упаковки ЕТСЭ k_{pack} имеет максимальное значение в случае режима I (табл. 1), а для остальных режимов его значения близки.

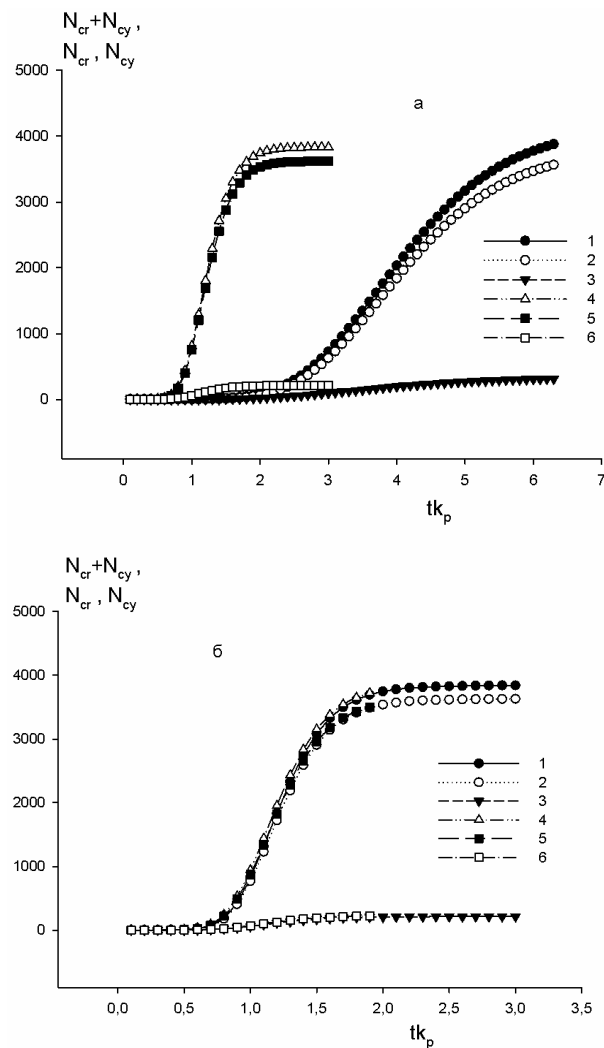


Рис. 3 – Зависимость числа сшивок N_{cr} (кривые 2, 5), числа циклов N_{cy} (3, 6) и суммы ($N_{cr} + N_{cy}$) (1, 4) от времени для ЕТСЭ, полученном при: а. режим I (кривые 1-3), режим II (кривые 4-6); б. режим III (кривые 1-3), режим IV (кривые 4-6)

Таким образом, на примере формирования ЕТСЭ нами показано, как влияют на кинетические закономерности трёхмерной свободнорадикальной полимеризации ТФМ варьирование констант скоростей реакций (сдвиг по оси времени, различная достигаемость степени полимеризации, изменение числа радикалов R и R' , числа сшивок и циклов, вклада механизмов разных реакций в процессы сшивания и циклообразования и др.). Эти результаты позволяют

осуществить выбор режима реального процесса трёхмерной полимеризации ТФМ в различных практических случаях.

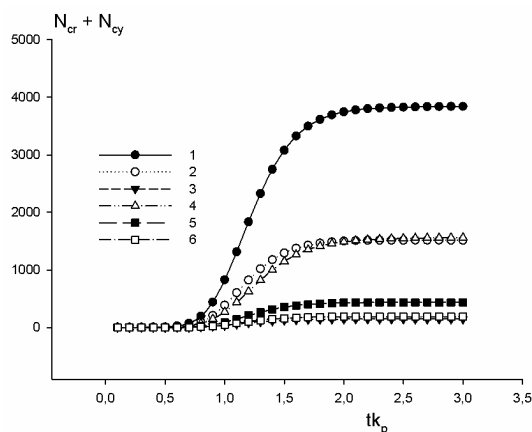


Рис. 4 – Влияние механизмов реакций $R-PG$ (кривая 2), $R-R$ (4), $R-R'$ (5), $R'-R'$ (6), $R'-PG$ (3) на число сшивок и циклов ($N_{cr} + N_{cy}$, кривая 1), режим III

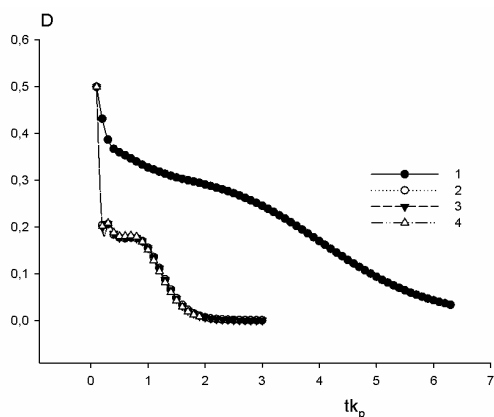


Рис. 5 – Кинетическая зависимость доли остаточной ненасыщенности D в ЕТСЭ: режим I (кривая 1), режим II (2), режим III (3), режим IV (4)

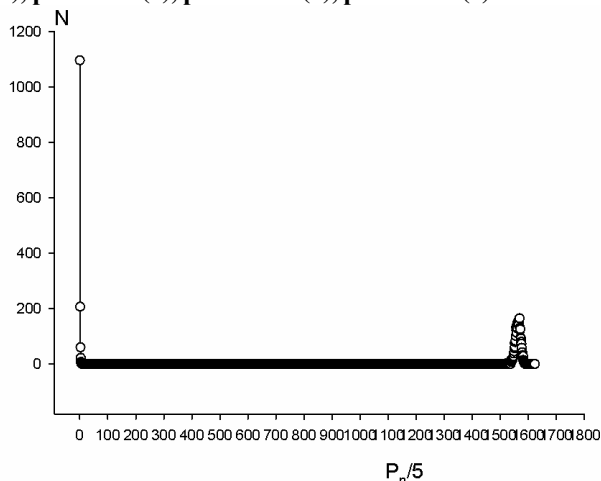


Рис. 6 – Кривая ГМР ЕТСЭ (N – их число) для режима IV

Таблица 2 – Предельные значения N_{cr} и N_{cy} , суммы ($N_{cr} + N_{cy}$) и числа реакций $R-PG$, $R'-PG$, $R-R$, $R-R'$, $R'-R'$ при разных режимах полимеризации ТФМ (I – число ребер)

I	N_{cr}	N_{cy}	$N_{cr} + N_{cy}$	N_{R-PG}	$N_{R'-PG}$	N_{R-R}	$N_{R-R'}$
1	3564	313	3878	1990	230	879	485
2	361	213	3828	1508	143	1560	434
3	3628	213	3839	1513	144	1562	436
4	3499	221	3721	1454	187	1621	277

Полученные результаты дают возможность более глубокого проникновения и понимания процесса трёхмерной свободнорадикальной полимеризации ТФМ обучающимися в вузах и аспирантуре.

Литература

1. Берлин А.А. Полиэфиракрилаты / А.А. Берлин, Т.Я. Кефели, Г.В. Королев. – М.: Наука, 1967. – 372 с.
2. Королёв Г.В., Могилевич М.М. Трёхмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвлённые полимеры / Г.В. Королев, М.М. Могилевич. – С.-Пб.: Химиздат, 2006. – 344 с.
3. Matsumoto A. Polymerization of multiallyl monomers / A. Matsumoto // Progr. Polym. Sci. – 001. – V. 26. – P. 189-257.
4. Сивергин Ю. М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов / Ю.М. Сивергин, С.М. Усманов. – М.: Химия, 2000. – 420 с.
5. Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло начальной стадии трехмерной радикальной полимеризации на малых решетках / С.М. Усманов, Ф.Р. Гайсин, Ю.М. Сивергин // Пластические массы. – 2007. – № 4. – С. 34-38.
6. Гайсин Ф. Р. Моделирование методом Монте-Карло трёхмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров (на решётках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента) / Ф.Р. Гайсин, Ю.М. Сивергин, С.М. Усманов. – Уфа.: Гилем, 2009. – 180 с.
7. Сивергин Ю.М. Моделирование методом Монте-Карло трёхмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров (на решётках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента) / Ю.М. Сивергин, С.М. Усманов, Ф.Р. Гайсин. – М.: Альтаир, 2010. – 27 с.
8. Набиев Р.Р. Имитация кинетики сополимеризации изобутилена с изопреном методом Монте-Карло / Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 143-147.
9. Шакирьянов Э.Д. Имитационное моделирование блочной трехмерной свободно-радикальной полимеризации диаллилизоталата / Э.Д. Шакирьянов, М.Н. Фаттахов, С.М. Усманов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 133-138.

© Ф. Р. Гайсин – к.ф.-м.н., доц. каф. математического моделирования и математического моделирования и информационных систем, Бирский филиал БашГУ; Ю. М. Сивергин – д.х.н., проф., ИХФ РАН; О. С. Садыкова – асс. каф. математического анализа и прикладной математики, Бирский филиал БашГУ; С. М. Усманов – д.ф.-м.н., проф. каф. математического моделирования и информационных систем, директор Бирского филиала БашГУ; Д. А. Шиян – магистрант каф. ТППКМ КНИТУ, daria-shiyan@yandex.ru; Н. В. Улитин – д.х.н., проф. каф. ТППКМ, КНИТУ.