

Введение Как известно, экспериментальное получение информации о кинетике трёхмерной свободнорадикальной полимеризации multifunctional 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 NR и NR' , числа сшивок N_{sg} 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 инициирования 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 $33 \div 1003$), 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 multifunctional 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 свободно-радикальной 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 диаллилизфталата. Случайным образом на решётке располагали молекулу (М) ТФМ и инициировали одну из двойных связей (выбор был случаен) ТФМ. В рамках формирования ЕТСЭ реакция инициирования М реализуется только один раз - в момент начального акта инициирования цепи. На последующих стадиях процесса иницируются подвешенные к макроцепям двойные связи PG (долю этих групп обозначим символом D); полагаем реакционную способность двойной связи в М и PG

одинаковой. При моделировании учитывали следующие реакции: (1.а) После стадии инициирования цепи возможно протекание реакций роста цепи и обрыва цепи 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_i , v'_i , v_p , v'_p , v_t , v'_t , v''_t и k_i , 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' : Здесь - v_{cr} , v'_{cr} , v_{tcr} , v'_{tcr} , v_{cs} , v'_{cs} , v_{tcs} , v'_{tcs} , v''_{tcs} - скорости реакций сшивания и циклообразования, k_{cr} , k'_{cr} , k_{tcr} , k_{cs} , k'_{cs} , k_{tcs} - 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 $j = 1 \dots 6$ (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: где - вероятность протекания i -ой элементарной стадии, (или p_i есть статистический вес i -той реакции); обозначив через V_i - скорость i -той реакции, получим ; общая вероятность .

Время ожидания конкретной элементарной стадии полимеризации находим из соотношения: , здесь и - случайные числа, равномерно распределённые в интервале (0,1). В произведении t_{kp} параметр k_p есть константа скорости роста цепи псевдопервого порядка. Общее время полимеризации (T_{pol}) определялось суммой времен ожидания всех стадий. 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'): 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), $k_t = 106$ 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) эксперимента; 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 $T = 300$ К для бутадиена $k_p = 20$ 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 $k_i = 4000$ л/(моль·с) (рис. 1, кривая 2, режим II) и уменьшения $k_p = 40$ 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 ($k'_p = 4$ 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 IV I II 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 NR и NR' следует, что рост константы скорости инициирования 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 запределивание процессов изменения NR и NR' при более низких величинах P_n и степени превращения; число NR растёт в ряду режимов I IV II III, а число NR' в ряду режимов IV II $\approx$ III I (табл. 1); в режиме IV имеем условия $k_i > k_p$ и $k_p = k'_p$, обеспечивающие высокое значение NR (накопление R) и низкое - NR' (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 NR по сравнению с режимом I (рис. 2, табл. 1), причём, в условиях режима I происходит более высокое накопление числа NR'. Запределывание кривых NR 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

	Pn	NR	NR'	NR+NR'	D	NPG	$k_{раск}$
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 Ncr и циклов Ncy, как и кривые Pn(t), близки для режимов II-IV (рис. 3). Предельные значения Ncr возрастают в ряду режимов IV I II III, а число циклов Ncy в ряду режимов III $\approx$ II IV I (табл. 2). Кривые Ncr(t) располагаются заметно выше кривых Ncy(t) (рис. 3). Ряды режимов для Pn и Ncr 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 преобладающим 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 - IV II $\approx$ III I, R-R - I II $\approx$ III IV, R-R' - IV II $\approx$ III I, R'-R' - II $\approx$ III $\approx$ IV I, R'-PG - II $\approx$ III IV 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	Pn	Макс
I	0.26	$2 \div 65$	5	0.27	$2 \div 55$
II	0.267	$2 \div 45$	5	0.28	$2 \div 65$
III	0.28	$2 \div 65$	5	0.267	$2 \div 45$
IV	0.72	$7605 \div 7955$	7845	0.73	$7635 \div 7980$

Пик 2 Доля Предел Pn Макс. с Pn I 0.74 7520 $\div$ 8045 7920 II 0.73 7635 $\div$ 7980 7840 III 0.733 7610 $\div$ 7955 7830 IV 0.72 7605 $\div$ 7955 7845

Рис. 2 - Изменение числа радикалов NR (кривые 1, 4), NR' (2, 5) и суммы (NR + NR') (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 Pn) 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 макротела до технической, находимой экспериментально. Коэффициент упаковки ЕТСЭ краск 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 1

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)	N_{cr}	N_{cy}	$N_{cr} + N_{cy}$	$NR-PG$	$NR'-PG$	$NR-R$	$NR-R'$
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.