

УДК 541.64:519.876.5

Критическая конверсия гелеобразования при математическом моделировании «живой» трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола

Курочкин Сергей Александрович^{1,2}oligo@icp.ac.ru
SPIN-код: 1076-2633¹ ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Методом математического моделирования химической кинетики «живой» трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола с учетом констант сополимеризации сомономеров $r_1 = 0,65$ и $r_2 = 0,60$ определены величины критической конверсии гелеобразования при разных концентрациях агента «живой» полимеризации и одинаковом молярном соотношении дивинилбензол: агент «живой» полимеризации. Показано, что при дополнительном иницировании со скоростью $5,8 \times 10^{-7}$ моль/л с режим «живых» цепей соблюдается при концентрациях агента «живой» полимеризации выше 0.005 моль/л, при этом величина критической конверсии гелеобразования имеет значения ниже на 0,13 по сравнению с теоретической величиной $C_g = 0,5$, рассчитанной при условии одинаковой реакционной способности стирола и дивинилбензола $r_1 = r_2 = 1$.

Ключевые слова: гелеобразование, критическая конверсия, «живая» трехмерная радикальная сополимеризация, константы сополимеризации

Critical conversion of gel formation in mathematical modeling of "live" three-dimensional radical copolymerization of styrene and divinylbenzene

Kurochkin Sergey Alexandrovich^{1,2}oligo@icp.ac.ru
SPIN-code: 1076-2633¹ Federal State Budgetary Institution of the Institute of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia² BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. Using mathematical modeling of the chemical kinetics of the "living" three-dimensional radical copolymerization of styrene and divinylbenzene, taking into account the copolymerization constants of the comonomers $r_1 = 0.65$ and $r_2 = 0.60$, the values of the critical gelation conversion were determined at different concentrations of the "living" polymerization agent and the same molar ratio of divinylbenzene: the "living" polymerization agent. It is shown that with additional initiation at a rate of 5.8×10^{-7} mol/l s, the "live" chain regime is observed at concentrations of the "live" polymerization agent above 0.005 mol/l, while the critical gelation conversion value is lower by 0.13 compared with the theoretical value $C_g = 0.5$, calculated under the condition of the same reactivity. styrene and divinylbenzene $r_1 = r_2 = 1$.

Keywords: gelation, critical conversion, "live" three-dimensional radical copolymerization, copolymerization constants

Введение. Величина критической конверсии гелеобразования C_g при трехмерной радикальной полимеризации позволяет оценивать вероятность протекания реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации) [1] и влияние других физико-химических явлений (например, окклюдирование «подвешенных» двойных связей в среде «плохого» термодинамического качества [2]) при сравнении экспериментальных значений с теоретическими, рассчитанными без учета этих дополнительных факторов, обуславливающих неэффективное расходование «подвешенных» двойных связей. Однако, теоретические уравнения для расчета C_g , например, при «живой» трехмерной радикальной полимеризации $C_g = ([RX]_0/2[M_2]_0)^{1/2}$ [3], не учитывает разную реакционную способность моновинильного M_1 и дивинильного сомномеров M_2 , а также влияние дополнительного инициирования на реализацию режима «живых» цепей в присутствии агента «живой» полимеризации RX . Учет этих факторов может быть осуществлен путем математического моделирования химической кинетики «живой» трехмерной радикальной полимеризации через численное решение системы кинетических дифференциальных уравнений.

Методы; результаты. Математическое моделирование кинетики «живой» трехмерной радикальной полимеризации осуществляли с помощью численного решения системы 14-ти дифференциальных уравнений, описывающей мгновенные скорости изменения всех компонентов, участвующих и образующихся в процессе (исходные мономеры, двойные связи исходных мономеров и «подвешенные» двойные связи, радикалы, ингибиторы, функциональные группы и др.), в соответствии с предполагаемой схемой цепной радикальной полимеризации (35 элементарных актов). Математическое моделирование проводилось с помощью программы Wolfram Mathematica 6.0.

При $[ТЕМПО]_0 < 0,005$ моль/л C_g^{MM} сильно увеличивается с уменьшением $[ТЕМПО]_0$. Однако относительно значений $C_g = 0.5$, величины C_g^{MM} находятся ниже на ~ 0.13 при $[ТЕМПО]_0 > 0,005$ моль/л, в то время как экспериментальная критическая конверсия гелеобразования $C_g^{\exists}$ находится выше на ~ 0.2 .

Обсуждение. Разница между экспериментальной и расчетной C_g может быть обусловлена двумя факторами: а) внутримолекулярная сшивка (циклизация), в результате которой происходит неэффективное расходование «подвешенных» двойных связей, б) частичная изоляция «подвешенных» двойных связей внутри макромолекулярных клубков высокоразветвленных макромолекул в результате окклюзионных явлений при проведении «живой» ТРП в условиях ухудшающегося термодинамического качества смешанного растворителя.

Заключение. Разработана математическая модель «живой» трехмерной радикальной сополимеризации моно- и дивинильных мономеров, различаю-

щихся реакционной способностью, с помощью которой показано, что превышение экспериментальной критической конверсии гелеобразования по сравнению с теоретической с учетом констант сополимеризации стирола и дивинилбензола составляет ~ 30 %, что показывает высокую эффективность изоляции «подвешенных» двойных связей высокоразветвленных макромолекул в условиях проведения полимеризации в присутствии н-бутанола.

*Работа выполнена по теме Государственного задания
(№ гос.регистрации 124013000722-8).*

Список источников

- [1] Kurochkin S.A., Grachev V.P. Reversible deactivation radical polymerization of polyfunctional monomers. Polym. Sci. C., 2015, vol. 57, no. 1, pp. 20–31.
- [2] Kurochkin S.A., Makhonina L.I., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Berezin M.P., Grachev V.P. On the Absence of Cyclic Structures in Branched Polystyrenes Synthesized by Living Three-Dimensional Radical Polymerization in the Medium of a Deteriorating Thermodynamic Quality Solvent. Polym. Sci. B., 2023, vol. 65, no. 3, 284 p.
- [3] Kurochkin S.A. Calculation of the Molecular-Mass Distribution for Hyperbranched Macromolecules Synthesized by Living Three-Dimensional Radical Polymerization. Polym. Sci. B., 2010, vol. 52, no. 1–2, 109 p.