

Н.Л. Семендяева, С.И. Кучанов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*

Введение

Одной из основных задач современной полимерной химии является управляемый синтез полимеров с заданными свойствами. Для этих целей в последние два десятилетия были разработаны методы псевдоживой радикальной полимеризации [1]. В их основе лежит замена неконтролируемого квадратичного обрыва макрорадикалов обратимыми реакциями со специальными добавками, временно переводящими цепи в неактивное (спящее) состояние. Спящие цепи при определённых условиях могут отщепить радикал, который продолжает рост полимерной цепи. Многократно повторяющиеся стадии сна, оживления и роста цепей обеспечивают ступенчатый дискретный рост макромолекул, формируя псевдоживой характер процесса полимеризации.

Псевдоживая радикальная полимеризация открыла широкие возможности для получения гомо- и сополимеров с заданной молекулярной массой, синтеза привитых и блок-сополимеров с контролируемой длиной блоков, дизайна макромолекул со сложной микроструктурой. Наиболее перспективными оказались несколько направлений: полимеризация в присутствии инициаторов [2-8], полимеризация в условиях обратимого ингибирования нитроксилами, полимеризация с переносом атома, полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. В зарубежной литературе ОПЦ-полимеризация получила название RAFT – *reversible addition-fragmentation chain transfer*.

Первые упоминания о RAFT-полимеризации появились в 1998 году. Методика была разработана и запатентована одновременно двумя научными группами – из Австралии [9,10] и Франции [11]. Авторы использовали для контролируемого синтеза специальные серосодержащие добавки (RAFT-агенты), влияющие на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Важнейшим преимуществом RAFT-полимеризации стала универсальность: процесс может проводиться в широком диапазоне температур (от 20 до 110°C) с использованием разнообразных типов мономеров.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РАН в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов», проект «Комплексное изучение и прогнозирование фазового поведения наноструктур, образующихся в реальных блок-сополимерах», 2012-2014.

Развитие метода шло в нескольких направлениях. Несомненный интерес для практики представлял синтез новых RAFT-агентов [12,13]. Параллельно проводилось экспериментальное и теоретическое изучение механизма и кинетики процесса. К настоящему времени накоплены многочисленные экспериментальные подтверждения того, что образование полимерных молекул при RAFT-полимеризации происходит через формирование промежуточных продуктов (радикальных интермедиатов). Интермедиаты принимают участие в химических превращениях двух типов: в реакциях передачи цепи с образованием спящих полимерных молекул и радикалов роста и в реакциях обрыва цепи с образованием мёртвых молекул [14].

Одной из основных проблем RAFT-полимеризации является наблюдаемое во многих системах замедление процесса на ранних конверсиях. В ряде случаев отмечено затягивание старта активной фазы полимеризации, в других фиксируется заметное снижение скорости полимеризации по сравнению с экспериментами без RAFT-агента. Причины такого поведения до конца не изучены. Предложены две основные гипотезы: медленная фрагментация интермедиатов [15] и влияние реакций обрыва с их участием [16]. Как правило, при рассмотрении конкретных систем предпочтение отдаётся одной из гипотез, поскольку, на первый взгляд, они являются взаимоисключающими: медленная фрагментация ведёт к накоплению промежуточных продуктов, тогда как реакции обрыва связаны с выведением их из полимеризации. В частных случаях, характеризующихся доминированием одного из механизмов замедления полимеризации, такая позиция может быть оправданной, однако при создании универсальных математических моделей необходимо рассматривать обе гипотезы как взаимодополняющие.

Математическое моделирование RAFT-полимеризации проводится в рамках общей теории псевдоживой радикальной полимеризации, разработанной в начале 2000-х годов [17-19]. Поскольку кинетическая схема процесса содержит большое число стадий, математические модели реальных полимеризационных систем являются многопараметрическими. Это затрудняет их качественное исследование, поэтому основное внимание при моделировании, как правило, уделяется адекватному количественному описанию экспериментальных данных [20-23].

В настоящей работе иллюстрируются возможности математического моделирования RAFT-полимеризации в некоторых реальных системах. В разделах 1 и 2 предложена детерминистическая математическая модель двухстадийного процесса RAFT-полимеризации в массе, в рамках которой возможен учёт различных механизмов замедления процесса. В разделе 3 проведена верификация модели. Приведены примеры расчётов поли-

меризации стирола для трёх RAFT-агентов, выполнено сопоставление с экспериментальными данными. Показано, что появление индукционного периода и общее замедление полимеризации обусловлены накоплением промежуточных продуктов.

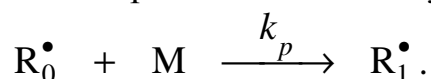
1. Схема процесса RAFT-полимеризации

Рассмотрим механизм RAFT-полимеризации, включающий стадии инициирования, роста и обрыва цепи, присутствующие в обычной радикальной полимеризации, а также свойственные только RAFT-процессу реакции обратимой передачи цепи на низкомолекулярный или полимерный RAFT-агенты и реакции обрыва с участием интермедиатов.

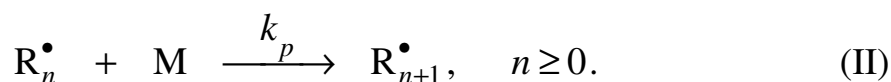
Инициирование радикальной полимеризации осуществляется в два этапа: (а) появление свободных радикалов R_0^\bullet , которые могут быть получены в результате распада инициатора I:



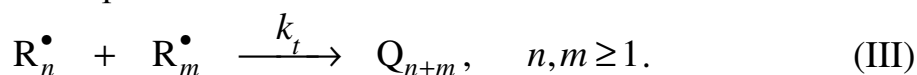
и (б) присоединение свободных радикалов к молекулам мономера:



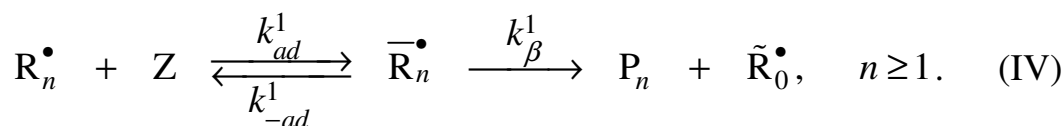
Образование радикала R_1^\bullet является частным случаем реакции роста, которая реализуется путём последовательного присоединения радикалов R_n^\bullet , содержащих n звеньев мономера, к мономеру с образованием радикалов роста R_{n+1}^\bullet с $n+1$ звеном:



Квадратичный обрыв радикалов роста может происходить по одному из двух механизмов: путём диспропорционирования с образованием двух мёртвых цепей Q_n и Q_m или путём соединения (рекомбинации радикалов) с образованием линейной молекулы Q_{n+m} . В данной работе рассматривается обрыв по механизму соединения, реализуемый, например, при полимеризации стирола:



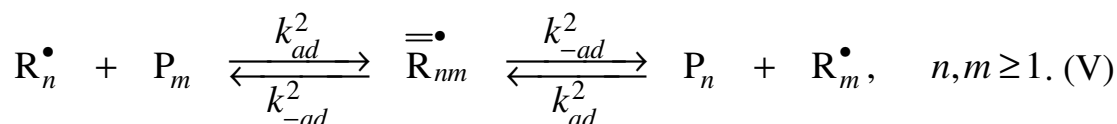
Радикал R_n^\bullet ($n \geq 1$) обратимо присоединяется к низкомолекулярному RAFT-агенту Z, образуя промежуточное соединение (радикальный интермедиат) \bar{R}_n^\bullet ; интермедиат, в свою очередь, может превратиться в полимерный RAFT-агент P_n , отщепив радикал уходящей группы \tilde{R}_0^\bullet :



Эту последовательность превращений называют *передачей цепи на низкомолекулярный RAFT-агент*. Поскольку при достаточно высоких концентрациях реакционноспособного мономера рост цепи происходит со скоростью, существенно превышающей скорость образования интермедиата $\overline{\mathbf{R}}_n^\bullet$, в реакции IV полагаем $n \geq 1$.

Радикал уходящей группы $\tilde{\mathbf{R}}_0^\bullet$ принимает участие в реакциях роста, передачи и обрыва цепи наряду с радикалом инициатора \mathbf{R}_0^\bullet . Реакционные способности радикалов роста, возникающих из радикалов инициатора и из радикалов агента передачи цепи, для многих агентов отличаются слабо, поэтому в данной работе мы будем использовать для них единое обозначение \mathbf{R}_n^\bullet (при $n \geq 1$).

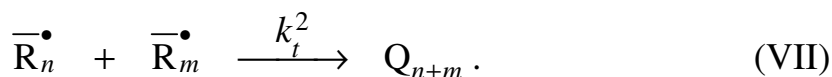
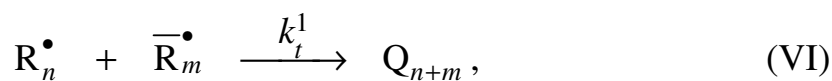
Полимерный RAFT-агент \mathbf{P}_n участвует в обратимой реакции передачи цепи, аналогичной стадии IV, образуя в качестве промежуточного продукта радикальный интермедиат второго типа $\overline{\overline{\mathbf{R}}}_{nm}^\bullet$ ($n, m \geq 1$). Интермедиат $\overline{\overline{\mathbf{R}}}_{nm}^\bullet$ может фрагментировать двумя способами: на макрорадикал \mathbf{R}_n^\bullet и полимерный RAFT-агент \mathbf{P}_m или на макрорадикал \mathbf{R}_m^\bullet и полимерный RAFT-агент \mathbf{P}_n :



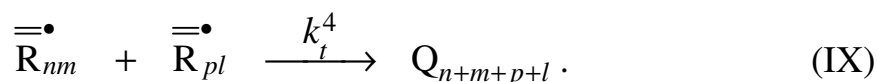
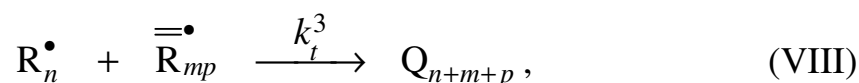
Реакцию V называют *передачей цепи на полимерный RAFT-агент*.

Стадии IV и V определяют псевдоживой характер процесса полимеризации, так как при фрагментации радикальных интермедиатов $\overline{\mathbf{R}}_n^\bullet$ и $\overline{\overline{\mathbf{R}}}_{nm}^\bullet$ происходит регенерация радикалов и возобновление роста полимерной цепи вплоть до следующего присоединения к низкомолекулярному или полимерному RAFT-агенту.

Интермедиаты участвуют в перекрёстных или квадратичных реакциях обрыва с образованием линейных и «звёздообразных» макромолекул. Реакции обрыва интермедиата первого типа по механизму соединения приводят к образованию линейных мёртвых цепей \mathbf{Q}_{n+m} :



Среди продуктов реакции обрыва по механизму соединения с участием интермедиата второго типа могут появиться трёх- или четырёхлучевые «звёзды» (соответственно, Q_{n+m+p} или $Q_{n+m+p+l}$):



Предполагается, что в реакциях обрыва с участием интермедиатов $n, m, p, l \geq 1$.

В приведённой схеме все реакции обрыва являются необратимыми. Это приближение может быть использовано при низкотемпературной полимеризации. При высоких температурах (90°C и выше) есть экспериментальные подтверждения нестабильности продуктов обрыва с участием интермедиатов; в этих условиях стадии кинетической схемы VI-IX могут стать обратимыми.

2. Математическая модель процесса гомополимеризации

Поскольку молекулы радикалов, интермедиатов, полимерных RAFT-агентов и мёртвых цепей содержат большое число звеньев мономера, в кинетических уравнениях, описывающих изменение концентраций активных веществ в ходе гомополимеризации, можно выполнить переход от дискретного описания к непрерывному, заменив операцию суммирования интегрированием.

В непрерывном пределе эволюция системы описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I, \quad (1)$$

$$\frac{dr}{dt} = k_i I - k_p r M, \quad (2)$$

$$\frac{d\tilde{r}}{dt} = k_\beta^1 \overline{R} - k_p \tilde{r} M, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} = & k_p (r + \tilde{r}) M + k_{-ad}^1 \overline{R} + 2k_{-ad}^2 \overline{\overline{R}} - \\ & - (k_{ad}^1 Z + 2k_{ad}^2 P) R - (k_t R + k_t^1 \overline{R} + k_t^3 \overline{\overline{R}}) R, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{d\overline{R}}{dt} = k_{ad}^1 R Z - (k_{-ad}^1 + k_\beta^1) \overline{R} - (k_t^1 R + k_t^2 \overline{R}) \overline{R}, \quad (5)$$

$$\frac{d\overline{\overline{R}}}{dt} = 2(k_{ad}^2 R P - k_{-ad}^2 \overline{\overline{R}}) - (k_t^3 R + k_t^4 \overline{\overline{R}}) \overline{\overline{R}}, \quad (6)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_{\beta}^1 \bar{R} + 2 \left(k_{-ad}^2 \bar{\bar{R}} - k_{ad}^2 RP \right), \quad (7)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_{-ad}^1 \bar{R} - k_{ad}^1 RZ, \quad (8)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p (r + \tilde{r} + R) M \quad (9)$$

с начальными условиями $I|_{t=0} = I^0$, $Z|_{t=0} = Z^0$, $M|_{t=0} = M^0$,
 $r|_{t=0} = \tilde{r}|_{t=0} = R|_{t=0} = \bar{R}|_{t=0} = \bar{\bar{R}}|_{t=0} = P|_{t=0} = 0$.

Здесь t – время [с]; I – концентрация инициатора; r и \tilde{r} – концентрации радикалов инициатора и уходящей группы, соответственно; R , \bar{R} и $\bar{\bar{R}}$ – концентрации радикалов роста, интермедиатов первого и второго типа; Z и P – концентрации низкомолекулярного и полимерного RAFT-агентов; M – концентрация мономера (все концентрации имеют размерность [моль л⁻¹]); $k_i = 2f k_d$ – константа скорости образования радикалов инициатора; k_d – константа скорости распада инициатора; f – эффективность инициирования; k_p – константа скорости роста цепи; k_{ad}^1 и k_{ad}^2 – константы скорости образования интермедиатов первого и второго типа; k_{-ad}^1 и k_{-ad}^2 – константы скорости диссоциации интермедиатов, k_{β}^1 – константа скорости фрагментации интермедиата первого типа[†]; k_t , k_t^1 , k_t^2 , k_t^3 и k_t^4 – константы скоростей обрыва. В данной модели предполагается, что обрыв цепей происходит по механизму соединения. Необратимое образование мёртвых цепей (стадии III, VI-IX) описывается пятью дополнительными ОДУ:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} k_t R^2, \quad \frac{dQ_1}{dt} = k_t^1 R \bar{R}, \quad \frac{dQ_2}{dt} = \frac{1}{2} k_t^2 \bar{R}^2, \quad \frac{dQ_3}{dt} = k_t^3 R \bar{\bar{R}}, \quad \frac{dQ_4}{dt} = \frac{1}{2} k_t^4 \bar{\bar{R}}^2 \quad (10)$$

с начальными условиями $Q|_{t=0} = Q_i|_{t=0} = 0$ ($i = 1, 2, 3, 4$). Здесь Q – концентрация линейных мёртвых цепей, образованных путём рекомбинации радикалов роста (стадия III) и не содержащих стабилизирующих групп RAFT-агента, Q_1 и Q_3 – концентрации линейных мёртвых цепей и трёхлучевых «звёзд», образованных в результате перекрёстного обрыва ради-

[†] Для интермедиата второго типа термины «диссоциация» и «фрагментация» являются синонимами.

кальных интермедиатов на макрорадикалах (соответственно, стадии VI и VIII) и содержащих по одной стабилизирующей группе, Q_2 и Q_4 – концентрации линейных мёртвых цепей и четырёхлучевых «звёзд», образованных в результате квадратичного обрыва интермедиатов (стадии VII и IX) и содержащих по две стабилизирующих группы.

В системе ОДУ (1)-(10) выполняется закон сохранения среднего числа стабилизирующих групп; легко убедиться в том, что решения системы в любой момент времени удовлетворяют условию:

$$\bar{R} + \bar{\bar{R}} + P + Z + Q_1 + 2Q_2 + Q_3 + 2Q_4 = Z^0.$$

3. Результаты моделирования

Система ОДУ (1)-(10) была использована нами для описания серии экспериментальных данных по RAFT-полимеризации стирола (styrene) в присутствии инициатора динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (AIBN) и трёх низкомолекулярных RAFT-агентов – *трет*-бутилдитиобензоата (t-BDB), бензилдитиобензоата (BTV) и дибензилтритиокарбоната (BTC). Известно, что эти полимеризационные системы на малых конверсиях мономера демонстрируют (в разной степени) замедление скорости полимеризации при увеличении концентрации RAFT-агента [24-26]. При этом в них образуются стабильные интермедиаты в концентрациях, значительно превышающих концентрацию радикалов роста, причём в первой системе с t-BDB в качестве RAFT-агента удалось экспериментально идентифицировать интермедиаты двух типов.

Математическое моделирование кинетики полимеризации в данной работе проведено на базе единого набора известных из литературы констант скоростей стадий I-III кинетической схемы. Кроме того, использованы экспериментально определённые значения констант передачи цепи на низкомолекулярный и полимерный RAFT-агенты (соответственно, $c_1 = k_z/k_p$ и $c_2 = k_{tr}/k_p$), характерные для рассматриваемых систем. Здесь $k_z = k_{ad}^1 k_{\beta}^1 / (k_{-ad}^1 + k_{\beta}^1)$ и $k_{tr} = k_{ad}^2$ – константы скорости передачи цепи на низкомолекулярный и полимерный RAFT-агенты, соответственно. Значения использованных констант элементарных реакций и соответствующих констант передачи цепи приведены в Таблице I.

На рисунке 1 изображены расчётные зависимости конверсии мономера $p = 1 - M/M^0$ от времени и приведённой скорости полимеризации $W_{pol}/M = k_p (r + \tilde{r} + R)$ от конверсии мономера для трёх изучаемых систем при разных начальных концентрациях низкомолекулярного RAFT-агента Z^0 . Результаты качественно и количественно соответствуют экспериментальным данными, приведённым в работах [24-26].

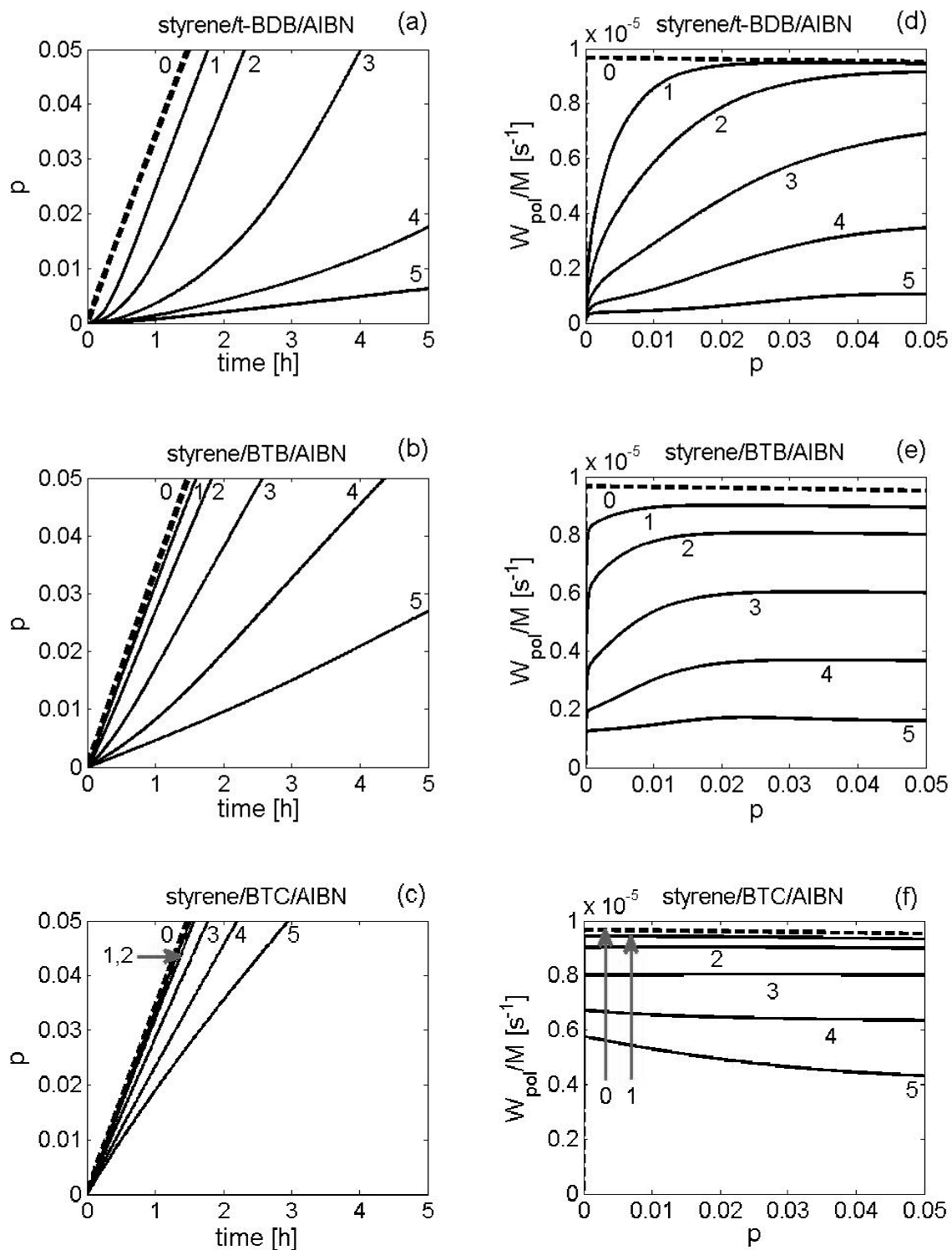


Рис.1. Результаты моделирования процесса полимеризации при $T=60^{\circ}\text{C}$, $M^0 = 8.5$ моль л^{-1} , $I^0 = 0.01$ моль л^{-1} в системах (a), (d) styrene/*t*-BDB/AIBN; (b), (e) styrene/BTB/AIBN; (c), (f) styrene/BTC/AIBN при разных начальных концентрациях RAFT-агента Z^0 [моль л^{-1}]: 0) 0; 1) 0.001; 2) 0.003; 3) 0.01; 4) 0.03; 5) 0.1; (a)-(c) зависимости конверсии мономера от времени [ч]; (d)-(f) зависимости приведённой скорости полимеризации [с^{-1}] от конверсии мономера.

ТАБЛИЦА I. Значения параметров модели

параметр	размерность	styrene/ t-BDB/AIBN	styrene/ ВТВ/AIBN	styrene/ BTC/AIBN
T	°C	60	60	60
k_d	$[c^{-1}]$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
f		0.64	0.64	0.64
k_p	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	300	300	300
k_t	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	$7.4 \cdot 10^7$	$7.4 \cdot 10^7$	$7.4 \cdot 10^7$
k_{ad}^1	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	$5 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^4$
k_{-ad}^1	$[c^{-1}]$	1.2	2.1	232
k_{β}^1	$[c^{-1}]$	0.008	0.9	900
k_{ad}^2	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$
k_{-ad}^2	$[c^{-1}]$	0.18	0.6	1
k_t^1	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	10^4	10^4	10^4
k_t^2	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	1.5	1000	1000
k_t^3	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	100	10^4	5000
k_t^4	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	0.15	0.5	0.005
k_z	$[л моль^{-1} c^{-1}]$	$3.3 \cdot 10^4$	$6.6 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^4$
c_1		110	220	53
c_2		1000	1000	1000

Всем рассмотренным системам в большей или меньшей степени свойственно снижение приведённой скорости полимеризации на малых конверсиях мономера при увеличении Z^0 . Наибольшей чувствительностью к RAFT-агенту обладает система styrene/t-BDB/AIBN (рис.1(a), (d)). Наряду с ярко выраженным замедлением полимеризации с увеличением Z^0 в этой системе наблюдается продолжительный индукционный период, предшествующий выходу скорости полимеризации на значение, близкое к постоянному. Длительность индукционного периода тем больше, чем выше концентрация низкомолекулярного RAFT-агента. В системе styrene/ВТВ/AIBN (рис.1(b), (e)) сильная зависимость скорости полимеризации от Z^0 на малых конверсиях сохраняется, однако индукционный период заметно сокращается. Наконец, третья система styrene/BTC/AIBN (рис.1(c), (f)) испытывает слабое влияние низкомолекулярного RAFT-агента; независимо от его начальной концентрации квазистационарная скорость полимеризации на малых конверсиях устанавливается так же быстро, как и в классической радикальной полимеризации (при $Z^0 = 0$); кинетические кривые не имеют заметного индукционного периода.

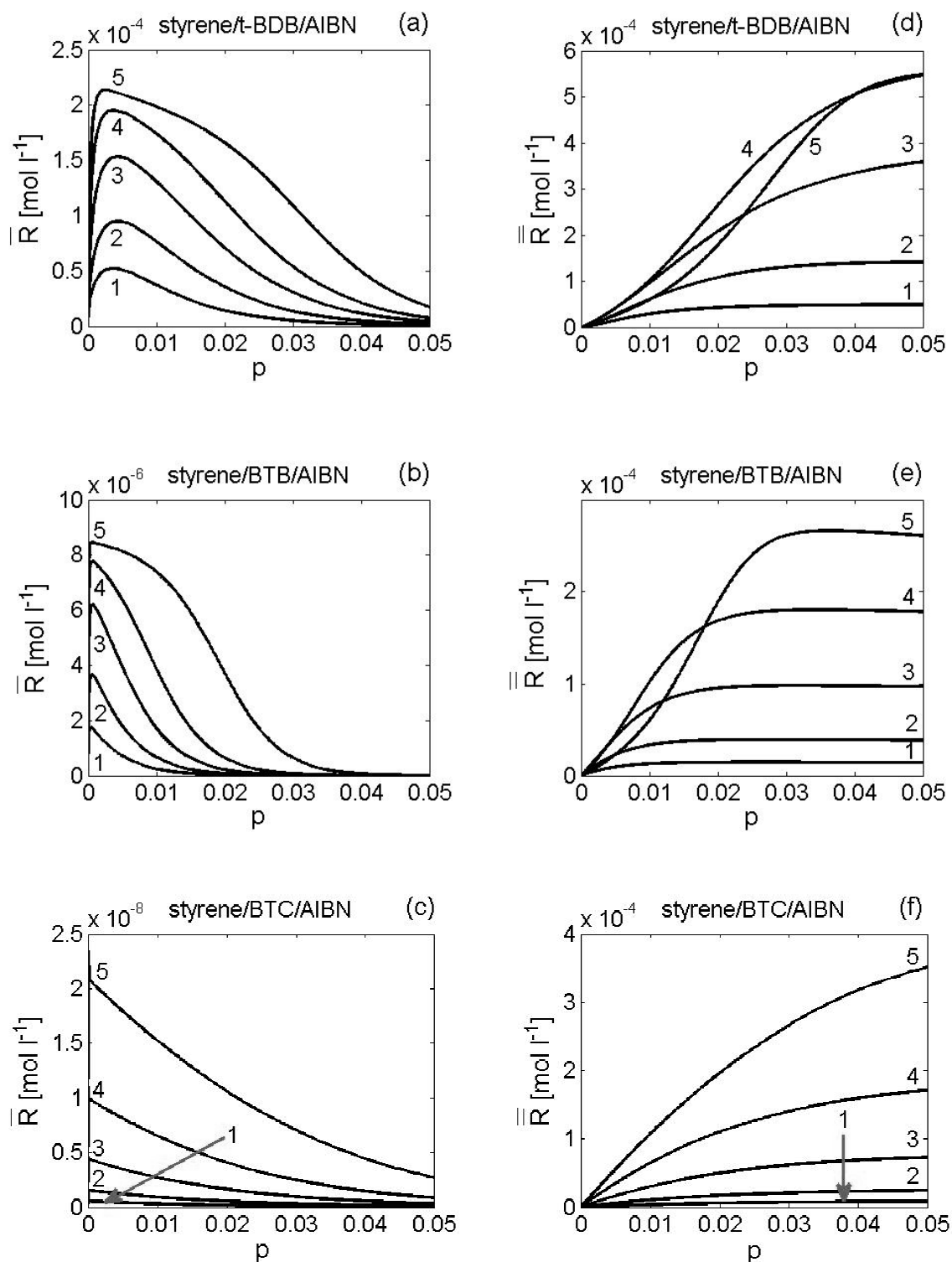


Рис.2. Расчётные зависимости концентраций интермедиатов первого (a)-(c) и второго (d)-(f) типа $[\text{моль л}^{-1}]$ от конверсии мономера для систем (a), (d) styrene/t-BDB/AIBN; (b), (e) styrene/BTB/AIBN; (c), (f) styrene/BTC/AIBN при $T=60^\circ\text{C}$, $M^0 = 8.5 \text{ моль л}^{-1}$, $I^0 = 0.01 \text{ моль л}^{-1}$ и разных начальных концентрациях RAFT-агента Z^0 $[\text{моль л}^{-1}]$: 1) 0.001; 2) 0.003; 3) 0.01; 4) 0.03; 5) 0.1.

Поскольку приведённая скорость полимеризации пропорциональна суммарной концентрации радикалов, наблюдаемые особенности поведения всех рассматриваемых систем свидетельствуют о том, что в них реализуются определённые механизмы выведения радикалов из полимеризации, причём интенсивность удаления радикалов зависит от концентрации низкомолекулярного RAFT-агента. Сопоставление зависимостей рис.1 с конверсионной эволюцией концентраций интермедиатов (рис.2) позволяет предположить, что снижение скорости полимеризации и появление индукционного периода для всех трёх систем связаны в первую очередь с накоплением промежуточных продуктов (интермедиатов).

Медленная фрагментация интермедиата первого типа \overline{R}_n^\bullet , свойственная системе styrene/t-BDB/AIBN (рис.2(a)) и в меньшей мере системе styrene/ВТВ/AIBN (рис.2(b)), приводит к появлению индукционного периода; чем выше концентрация \overline{R}_n^\bullet , тем он продолжительнее. В третьей системе styrene/ВТС/AIBN (рис.2(c)) концентрация первого интермедиата мала (сопоставима с концентрацией радикалов роста); скорость полимеризации быстро выходит на квазистационарное значение. В этом случае первый интермедиат выступает как *идеальный передатчик цепи*, тогда как в первых двух системах \overline{R}_n^\bullet является (слабым) *ингибитором* полимеризации. Медленная фрагментация интермедиата второго типа $\overline{R}_{nm}^\bullet$, характерная для всех трёх систем (рис.2(d)-(f)), сама по себе не способствует появлению индукционного периода (рис.1(f) и 2(f)), но определяет зависимость квазистационарных значений скорости полимеризации от концентрации низкомолекулярного RAFT-агента.

Несмотря на различия в свойствах промежуточных продуктов, всем рассмотренным системам присущи основные черты RAFT-полимеризации – линейный рост молекулярной массы полимерных молекул с конверсией и образование узкодисперсных полимеров.

На рис.3(a)-(c) представлены зависимости средней длины полимерной молекулы L_p от конверсии мономера для трёх рассматриваемых систем. Средняя длина определяется как отношение суммарного количества звеньев в полимерных молекулах (первый момент распределения концентрации полимера по длине) к числу молекул (нулевой момент). ОДУ для первых моментов распределения концентраций радикалов роста, интермедиатов двух типов, полимерных молекул и мёртвых цепей по длинам приведены в Приложении А. Сопоставив графики на вкладках рис.3(a)-(c) с рис.2(a)-(c), можно заключить, что изменение средней длины полимерной молекулы приобретает характер линейного закона после выхода концентрации интермедиата первого типа на квазистационарное значение.

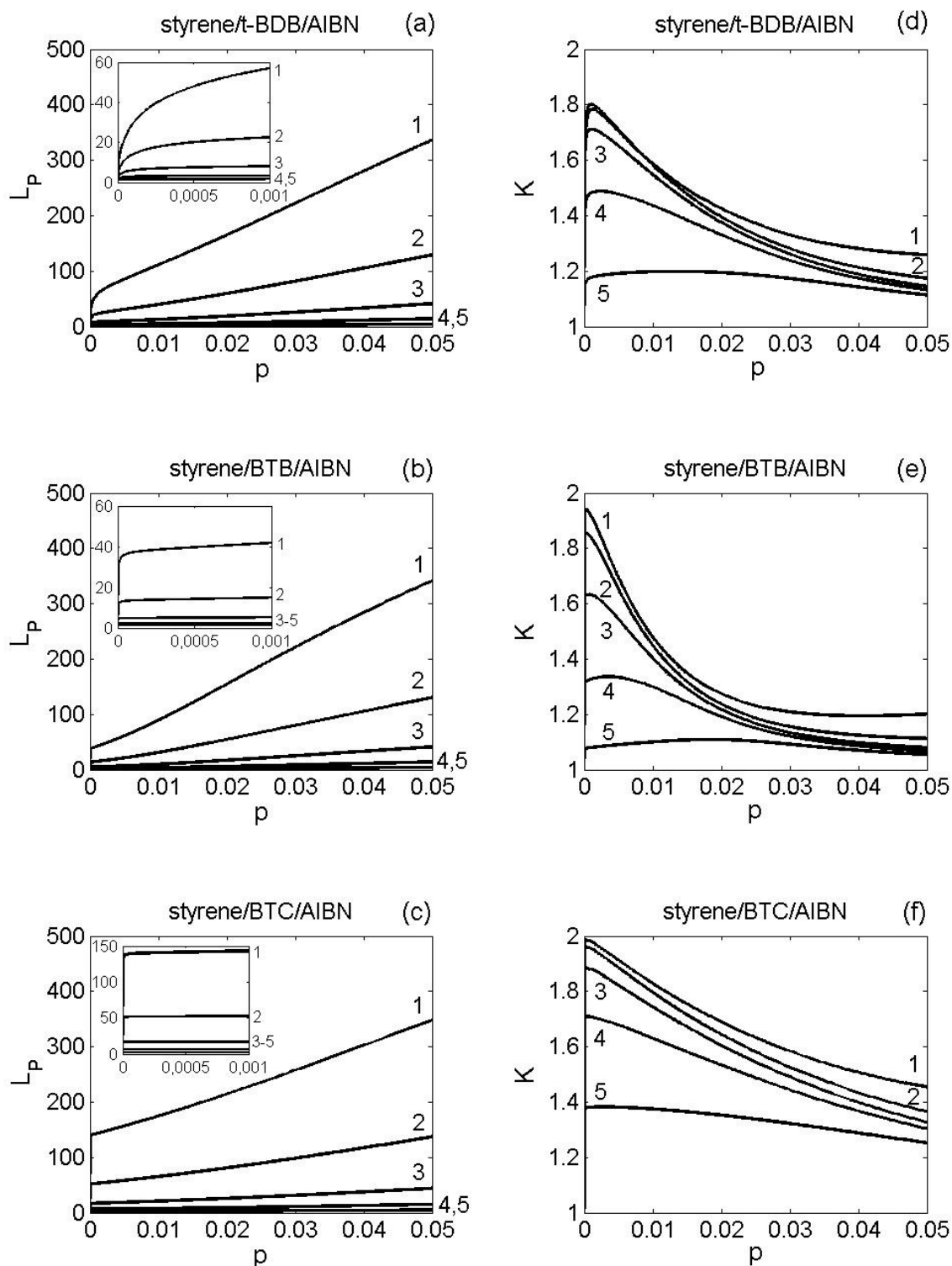


Рис.3. Зависимости длины (a)-(c) и коэффициента полидисперсности (d)-(f) полимера от конверсии мономера для систем (a), (d) styrene/*t*-BDB/AIBN; (b), (e) styrene/BTB/AIBN; (c), (f) styrene/BTC/AIBN при $T=60^{\circ}\text{C}$, $M^0 = 8.5 \text{ моль л}^{-1}$, $I^0 = 0.01 \text{ моль л}^{-1}$ и разных начальных концентрациях RAFT-агента Z^0 [моль л⁻¹]: 1) 0.001; 2) 0.003; 3) 0.01; 4) 0.03; 5) 0.1.

На рис.3(d)-(f) изображены зависимости коэффициента полидисперсности продукта полимеризации K от конверсии мономера. Формула для вычисления коэффициента полидисперсности и дополнительные ОДУ для вторых моментов распределения концентраций молекул по длинам указаны в Приложении В. Во всех трёх случаях образуются полимеры, характеризующиеся низкими значениями K , что свидетельствует о псевдоживом характере полимеризации. Наиболее эффективным на малых конверсиях является RAFT-агент бензилдтиобензоат (ВТВ), в его присутствии коэффициент полидисперсности полимера снижается до значений $K \approx 1.1 \div 1.3$ (рис.3(e)); наименее эффективным из рассмотренных является дибензилтретиокарбонат (ВТС), в его присутствии $K \approx 1.3 \div 1.5$ (рис.3(f)). Данный результат подтверждает гипотезу о связи константы передачи цепи на низкомолекулярный RAFT-агент с его эффективностью: чем больше значение c_1 , тем уже молекулярно-массовое распределение и ниже коэффициент полидисперсности.

Заключение

Трактовка экспериментальных данных по псевдоживой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой передачи цепи, осложняется разветвлённостью процесса, с одной стороны, и отсутствием достоверной информации о полном наборе элементарных стадий и константах их скоростей, с другой. В связи с этим при написании математических моделей RAFT-полимеризации необходимо придерживаться принципа разумной достаточности, ограничиваясь, по возможности, рассмотрением наиболее значимых экспериментально подтверждённых реакционных маршрутов.

Такой подход был использован нами в настоящей работе при создании единой математической модели RAFT-полимеризации, описывающей данные серии экспериментов по полимеризации стирола в массе в присутствии разных RAFT-агентов. Модель состоит из трёх ключевых блоков – инициирование радикальной полимеризации, реакции передачи цепи на RAFT-агенты и реакции обрыва цепи – с минимально необходимым числом элементарных стадий, имеющих прямое или косвенное экспериментальное подтверждение.

В работе показано, что замедление полимеризации, наблюдаемое с ростом концентрации RAFT-агента во всех рассмотренных системах, вызвано накоплением промежуточных продуктов, участвующих в реакциях передачи цепи как на низкомолекулярный, так и на полимерный RAFT-агенты. При этом стабильность низкомолекулярного RAFT-агента влияет на длительность индукционного периода, а медленная фрагментация полимерного RAFT-агента ведёт к снижению скорости полимеризации.

Приложение А.

Среднее число элементарных звеньев мономера в радикалах роста, интермедиатах, полимерных молекулах и мёртвых цепях определяется из расширенной системы ОДУ, включающей наряду с уравнениями (1)-(10) дополнительные уравнения для статистических моментов первого порядка распределений концентраций соответствующих молекул по длинам:

$$\frac{d\mu_R^{(1)}}{dt} = k_p (r + \tilde{r} + R)M + k_{-ad}^1 \bar{\mu}^{(1)} + k_{-ad}^2 \bar{\bar{\mu}}^{(1)} - (k_{ad}^1 Z + 2k_{ad}^2 P) \mu_R^{(1)} - (\tilde{k}_t R + \tilde{k}_t^1 \bar{R} + \tilde{k}_t^3 \bar{\bar{R}}) \mu_R^{(1)}, \quad (A1)$$

$$\frac{d\bar{\mu}^{(1)}}{dt} = k_{ad}^1 Z \mu_R^{(1)} - (k_{-ad}^1 + k_{\beta}^1) \bar{\mu}^{(1)} - (\tilde{k}_t^1 R + \tilde{k}_t^2 \bar{R}) \bar{\mu}^{(1)}, \quad (A2)$$

$$\frac{d\bar{\bar{\mu}}^{(1)}}{dt} = 2k_{ad}^2 (P \mu_R^{(1)} + \mu_P^{(1)} R) - 2k_{-ad}^2 \bar{\bar{\mu}}^{(1)} - (\tilde{k}_t^3 R + \tilde{k}_t^4 \bar{\bar{R}}) \bar{\bar{\mu}}^{(1)}, \quad (A3)$$

$$\frac{d\mu_P^{(1)}}{dt} = k_{\beta}^1 \bar{\mu}^{(1)} + k_{-ad}^2 \bar{\bar{\mu}}^{(1)} - 2k_{ad}^2 R \mu_P^{(1)}, \quad (A4)$$

$$\frac{d\mu_Q^{(1)}}{dt} = k_t R \mu_R^{(1)}, \quad (A5)$$

$$\frac{d\mu_{Q1}^{(1)}}{dt} = \tilde{k}_t^1 (\bar{\mu}^{(1)} R + \bar{R} \mu_R^{(1)}), \quad \frac{d\mu_{Q2}^{(1)}}{dt} = \tilde{k}_t^2 \bar{R} \bar{\mu}^{(1)}, \quad (A6)$$

$$\frac{d\mu_{Q3}^{(1)}}{dt} = \tilde{k}_t^3 (\bar{\bar{\mu}}^{(1)} R + \bar{\bar{R}} \mu_R^{(1)}), \quad \frac{d\mu_{Q4}^{(1)}}{dt} = \tilde{k}_t^4 \bar{\bar{R}} \bar{\bar{\mu}}^{(1)} \quad (A7)$$

с нулевыми начальными условиями. Здесь $\mu_R^{(1)}$, $\bar{\mu}^{(1)}$, $\bar{\bar{\mu}}^{(1)}$, $\mu_P^{(1)}$, $\mu_Q^{(1)}$, $\mu_{Q1}^{(1)}$, $\mu_{Q2}^{(1)}$, $\mu_{Q3}^{(1)}$, $\mu_{Q4}^{(1)}$ – первые моменты распределений по длинам концентраций радикалов роста, интермедиатов первого и второго типа, полимерных молекул и мёртвых цепей пяти видов, соответственно.

Зная среднее число звеньев в молекулах полимера $\mu_P^{(1)}$ и концентрацию полимера $P = \mu_P^{(0)}$, можно найти среднюю длину полимерной молекулы (среднечисловую степень полимеризации):

$$L_P = \mu_P^{(1)} / \mu_P^{(0)}.$$

В системе ОДУ (1)-(10), (A1)-(A7) выполняется закон сохранения среднего числа элементарных звеньев мономера:

$$M + \mu_R^{(1)} + \bar{\mu}^{(1)} + \bar{\bar{\mu}}^{(1)} + \mu_P^{(1)} + \mu_Q^{(1)} + \mu_{Q1}^{(1)} + \mu_{Q2}^{(1)} + \mu_{Q3}^{(1)} + \mu_{Q4}^{(1)} = M^0.$$

Приложение В.

Коэффициент полидисперсности продукта полимеризации вычисляется по формуле:

$$K = \mu_P^{(0)} \mu_P^{(2)} / \left(\mu_P^{(1)} \right)^2,$$

где $\mu_P^{(0)} = P$, $\mu_P^{(1)}$ и $\mu_P^{(2)}$ – соответственно, нулевой, первый и второй моменты распределения концентрации полимерных молекул по длине. Для определения $\mu_P^{(2)}$ систему ОДУ (1)-(10), (A1)-(A4) достаточно дополнить уравнениями, описывающими динамику вторых моментов распределений концентраций радикалов роста, интермедиатов и полимерных молекул по длинам:

$$\frac{d\mu_R^{(2)}}{dt} = k_p \left(r + \tilde{r} + 2\mu_R^{(1)} \right) M + k_{-ad}^1 \bar{\mu}^{(2)} + 2k_{-ad}^2 \bar{\bar{\mu}}^{(2)} - \left(k_{ad}^1 Z + 2k_{ad}^2 P \right) \mu_R^{(2)} - \left(\tilde{k}_t^1 R + \tilde{k}_t^1 \bar{R} + \tilde{k}_t^3 \bar{\bar{R}} \right) \mu_R^{(2)}, \quad (B1)$$

$$\frac{d\bar{\mu}^{(2)}}{dt} = k_{ad}^1 Z \mu_R^{(2)} - \left(k_{-ad}^1 + k_{\beta}^1 \right) \bar{\mu}^{(2)} - \left(\tilde{k}_t^1 R + \tilde{k}_t^2 \bar{R} \right) \bar{\mu}^{(2)}, \quad (B2)$$

$$\frac{d\bar{\bar{\mu}}^{(2)}}{dt} = k_{ad}^2 \left(P \mu_R^{(2)} + \mu_P^{(2)} R \right) - \left(2k_{-ad}^2 + \tilde{k}_t^3 R + \tilde{k}_t^4 \bar{\bar{R}} \right) \bar{\bar{\mu}}^{(2)}, \quad (B3)$$

$$\frac{d\mu_P^{(2)}}{dt} = k_{\beta}^1 \bar{\mu}^{(2)} + 2k_{-ad}^2 \bar{\bar{\mu}}^{(2)} - 2k_{ad}^2 R \mu_P^{(2)} \quad (B4)$$

с нулевыми начальными условиями. Здесь $\mu_R^{(2)}$, $\bar{\mu}^{(2)}$, $\bar{\bar{\mu}}^{(2)}$ и $\mu_P^{(2)}$ – вторые статистические моменты распределений по длинам концентраций радикалов роста, интермедиатов двух типов и полимерных молекул.

Литература

1. *Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives // *Progress in Polymer Science*, 2007, Vol.32, pp.93-146.
2. *Kuchanov S.I., Zaremsky M.Yu., Olenin A.V., Garina E.S., Golubev V.B.* Kinetics of radical polymerization with participation of iniferters // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1989, Vol.309, pp. 371-375.
3. *Zaremski M.Yu., Mel'nikov S.M., Olenin A.V., Kuchanov S.I., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B., Kabanov V.A.* On the absence of the gel-effect in free-radical polymerization with participation of iniferters // *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1990, Vol.32, pp.404-405.

4. *Kuchanov S.I., Olenin A.V.* Application of iniferters for synthesis of compositionally homogeneous copolymers // *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1991, Vol.33, pp.563-564.
5. *Zaremski M.Yu., Olenin A.V., Garina E.S., Kuchanov S.I., Golubev V.B., Kabanov V.A.* Mechanism of photoinitiated polymerization of styrene in the presence of iniferter of benzyl dithiocarbamate // *Vysokomol. Soedin., Ser.A*, 1991, Vol.33, pp.2167-2175.
6. *Kuchanov S.I., Olenin A.V.* Application of iniferters for obtaining composition homogeneous copolymers // *Polym. Bull*, 1992, Vol.28, pp.449-450.
7. *Kuchanov S.I.* Quantitative theory of radical copolymerization with participation of iniferters // *Vysokomol. Soedin., Ser.A*, 1993, Vol.35, pp.87-94.
8. *Kuchanov S.I.* Quantitative theory of iniferter polymerization. I. Kinetics // *Journal of Polymer Science Part*, 1994, Vol.32, pp.1557-1588.
9. *Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Kristina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process // *Macromolecules*, 1998, Vol.31, p.5559-5562.
10. *Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* PCT Int. Pat. Appl. WO 98/01478, 1998; Chem. Abstr 1998, 128, 115390.
11. *Charmot D., Corpart P., Michelet D., Zard S., Biadatti T.* (Rhodia Chemie). PCT Patent WO 9858974, 1998; Chem Abstr 1999, 130, 82018.
12. *Benaglia M., Chiefari J., Chong Y.K., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* Universal (switchable) RAFT agents // *Journal of The American Chemical Society*, 2009, Vol.131, pp.6914-6915.
13. *Keddie D.J., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* RAFT Agent design and synthesis // *Macromolecules*, 2012, Vol.45, pp.5321-5342.
14. Handbook of RAFT polymerization (edited by *Barner-Kowollik C.*) - Weinheim: WILEY-VCH, 2008, 541 p.
15. *Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Uyen Nguyen T.L., Heuts J.P.A., Davis T.P.* Kinetic investigations of reversible addition fragmentation chain transfer polymerizations: cumyl phenyldithioacetate mediated homopolymerizations of styrene and methyl methacrylate // *Macromolecules*, 2001, Vol.34, pp.7849-7857.
16. *Monteiro M.J., Brouwer H.* Intermediate radical termination as the mechanism for retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization // *Macromolecules*, 2001, Vol.34, pp.349-352.

17. *Kuchanov S.I., Zharnikov T.V.* Scattering properties of gradient heteropolymers obtained by "living" free-radical copolymerization // *Europ. Phys. J. Ser.E*, 2002, Vol.7, pp.183-202.
18. *Zharnikov T.V., Yakovlev A.S., Kuchanov S.I.* Quantitative theory of "living" free-radical polymerization. III. Calculation of copolymerization products' spinodal // *J.Polym. Sci., Part B*, 2003, Vol.41, pp.892-902.
19. *Жарников Т.В.* Термодинамическое описание синтетических градиентных сополимеров. – Москва: МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет, 2003, диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук.
20. *Wang A.R., Zhu S.* Effects of diffusion-controlled radical reactions on RAFT polymerization // *Macromolecular Theory and Simulations*, 2003, Vol.12, pp. 196-208.
21. *Peklak A.D., Butte A., Storti G., Morbidelli M.* Gel effect in the bulk reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate: modeling and experiments // *Journal of Polymer Science Part A*, 2006, Vol.44, 1071-1085.
22. *Ulitin N.V., Deberdeev T.R., Berlin A.A.* Controlling the molecular weight and polydispersity index of polystyrene by varying the initial parameters of addition-fragmentation radical polymerization // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2014, Vol.8, pp.227-232.
23. *Prescott S.W.* Chain-length dependence in living/controlled free-radical polymerizations: physical manifestation and Monte Carlo simulation of Reversible transfer agents // *Macromolecules*, 2003, Vol.36, pp.9608-9621.
24. *Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Garina E.S., Golubev V.B.* Controlled radical polymerization of styrene mediated by dithiobenzoates as reversible addition-fragmentation chain-transfer agents // *Polymer Science, Ser. A*, 2006, Vol.48, pp.1046-1057.
25. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.* Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates // *Polymer Science, Ser. A*, 2007, Vol.49, pp.108-119.
26. *Черникова Е.В.* Псевдоживая радикальная гомо- и сополимеризация по механизму обратимой передачи цепи. – Москва: МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 2010, диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук.