

УДК 66.095.265+678.744

**ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ.
ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян

В предыдущих работах [1] нами была предсказана принципиальная возможность экспериментального определения среднего времени жизни активных центров τ и константы мономолекулярного обрыва k_t' по интенсивности релеевского рассеяния системы мономер — полимер в нестационарный период жидкофазной полимеризации (пр-эф-фект и пост-эф-фект). Было показано также, что с уменьшением скорости инициирования точность определения констант методом светорассеяния в большинстве случаев растет, что выгодно отличает данный метод от других известных методов определения констант скоростей элементарных актов. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке этих представлений.

Техника измерений

Основное принципиальное затруднение, с которым сталкивается экспериментатор при изучении нестационарной кинетики полимеризации методом светорассеяния, заключается в заметном ослаблении интенсивности рассеяния в направлении угла $\Phi = 90^\circ$ из-за внутримолекулярной интерференции при значительных размерах макромолекул по сравнению с длиной волны света ($l \geq \lambda$). Данное обстоятельство не так существенно при изучении стационарной полимеризации, так как в этом случае эффект учитывается постоянным множителем P_{90} , определяемым по диссимметрии рассеяния [2]. В случае нестационарной полимеризации (пост-эффект) кинетическая длина цепи при квадратичном обрыве непрерывно увеличивается вследствие уменьшения концентрации активных центров. При этом интерференционный фактор P_{90} не является константой, а стремится к нулю, что приводит к быстрому запределиванию интенсивности светорассеяния. Аналогичная картина ($P_{90} \rightarrow 0$) наблюдается при крайне низких скоростях инициирования, когда стационарный наклон зависимости светорассеяния от времени $dR_{90}^{\text{ст}}(t) / dt$ очень мал. Перспективным решением вопроса является переход к малым углам наблюдения светорассеяния. Расчет показывает, что при малом угле наблюдения светорассеяния ошибка за счет пренебрежения внутримолекулярной интерференцией может быть менее 5% для большинства реальных полимерных систем со значительными молекулярными весами (см. табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость максимального угла $\Phi_{\text{макс}}$, удовлетворяющего
условию $0,95 \leq P \leq 1$, от молекулярного веса
полиметилметакрилата в θ -растворителе**
(Расчет проведен для зеленого света, $\lambda=5460\text{\AA}$)

M_w	$\Phi_{\text{макс}}$	M_w	$\Phi_{\text{макс}}$
100 000	180°	10 000 000	18°
500 000	90°	50 000 000	8°
1 000 000	60°	100 000 000	5°
5 000 000	27°	—	—

Тщательная перегонка и перемораживание в вакууме мономеров и растворителей обеспечивает оптическую чистоту системы, необходимую для работы с малыми углами рассеяния.

На рис. 1 приведена схема установки, собранной для кинетических измерений светорассеяния при малых углах наблюдения. Пучки падающего и регистрируемого

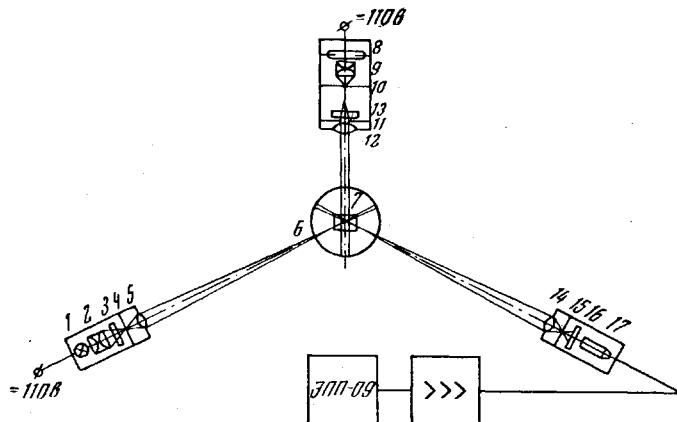


Рис. 1. Схема установки для измерения светорассеяния:

1 — ДРШ-250, 2 — кварцевый конденсор, 3 — фильтр тепловой и $\lambda = 5460 \text{ \AA}$, 4 — щель УФ-1, 5 — объектив РОЭ-3М, $f = 50 \text{ мм}$, 6 — термостат, 7 — кювета, 8 — ПРК-4, 9 — кварцевый конденсор, 10 — диафрагма, диаметр 2,0 мм, 11 — диафрагма линзы, 12 — кварцевая линза, $f = 100 \text{ мм}$, 13 — светофильтр УФС-11, диаметр 5 мм, 14 — объектив РОЭ-3М, $f = 50 \text{ мм}$, 15 — щель УФ-1, 16 — светофильтр, $\lambda = 5460 \text{ \AA}$, 17 — фотоумножитель ФЭУ-36

света симметричны относительно центра установки: в обоих случаях одинаковые щели фокусируются одинаковыми объективами в центр кюветы в виде узких изображений размером приблизительно $1,0 \times 15 \text{ мм}$. В работе использовали кюветы двух типов: кварцевую цельнопаяянную (а) и стеклянную цилиндрическую с кварцевым окошком сверху (б) (см. рис. 2). Кювету а применяли для одновременного

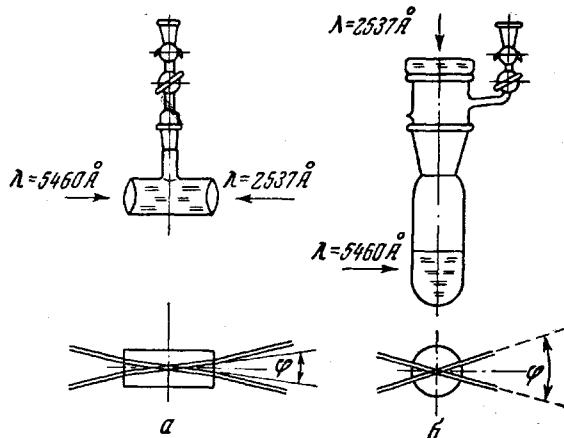


Рис. 2. Кювета светорассеяния и ход лучей падающего и регистрируемого света:

а — кварцевая цельнопаяянная кювета, б — стеклянная кювета с кварцевым окошком сверху

наблюдения за полимеризацией при двух фиксированных углах рассеяния $\Psi_1 = 90^\circ$ и $\varphi_2 = 3^\circ$. Кювета б позволяла вести наблюдение рассеяния при любом заданном угле в интервале $10^\circ \leq \varphi \leq 150^\circ$ и в эксплуатации оказалась более удобной (рис. 3). Источники света ДРШ-250 и ПРК-4 питались постоянным током 110 в и, как показала практика, в дополнительной стабилизации не нуждались. Рассеянный

свет регистрировался фотоумножителями ФЗУ-35 и ФЭУ-36, фото-ток усиливался балансным усилителем и записывался самописцем ЭПП-09 с постоянной времени 1 сек.

Мономерный метилметакрилат отмывали от ингибитора 5%-ным раствором щёлочи, промывали дистиллированной водой, сушили над CaCl_2 и перегоняли в токе аргона при остаточном давлении $\sim 35-40 \text{ мм}$. Мономер затем обезгаживали вакуумированием до остаточного давления $\sim 10^{-5} \text{ мм}$ при охлаждении жидким азотом и, наконец, перегоняли в вакууме в измерительную ячейку. Существенным оказалось то, что последним актом наполнения кюветы должна быть именно перегонка, а не перемораживание, так как при перемораживании начальное рассеяние мономера при малых углах значительно выше. Это может быть связано либо с полимеризацией при переходе через точку плавления, либо с вымораживанием следов влаги в виде мельчайших устойчивых шариков, наличие которых не удается обнаружить никакими другими методами.

Наполненную кювету сразу же термостировали при желаемой температуре и освещали УФ-светом. Запись кинетических кривых $R_{\phi}^{\text{II}}(t)$ проводили в первые минуты реакции, далее полимеризация продолжалась в течение нескольких часов до глубин превращения порядка 1%. Полимер осаждали в избыток метанола, вакуумировали до постоянного веса и исследовали вискозиметрически. Для связи характеристической вязкости с молекулярным весом продукта использовали соотношение, взятое из работы [3].

Результаты и их обсуждение

Согласно классической теории светорассеяния [4-6] избыточная интенсивность релеевского рассеяния раствора полимера описывается выражением

$$R^{\text{II}}(\phi, c) = K \bar{M}_w c P_{\phi} (1 - 2P_{\phi} Q_{\phi} A_2 \bar{M}_w c + \dots), \quad (1)$$

где K — турбидиметрическая константа, P_{ϕ} , Q_{ϕ} — факторы внутримолекулярной, межмолекулярной интерференции, A_2 — второй вириальный коэффициент системы, c — концентрация раствора.

В предлагаемом нами методе изучения кинетики полимеризации по данным светорассеяния рассматривается лишь первый член разложения:

$$R^{\text{II}}(\phi, c) = K \bar{M}_w c P_{\phi} = \beta P_{\phi} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (R_n + P_n), \quad (2)$$

где R_n и P_n — соответственно концентрации активных центров и конечного продукта с n мономерных звеньев.

Данное приближение возможно, если абсолютная концентрация продукта в растворе мала

$$c \ll \frac{1}{2P_{\phi} Q_{\phi} A_2 \bar{M}_w}. \quad (3)$$

В нашем случае условие (3) выполняется при $c \ll \bar{M}_w \cdot 10^{-7}$ или $w_{\text{стад}} \cdot t \ll \bar{M}_w \cdot 10^{-7}$, что всегда имеет место в первые 5-10 мин. реакции при не очень высоких скоростях полимеризации ($w_{\text{стад}} \leq 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$).

Нами сняты кинетические кривые светорассеяния при блочной фотополимеризации метилметакрилата в диапазоне скоростей $w_{\text{стад}} \sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$. При относительно высоких скоростях полимеризации зависимости $R_{\phi}^{\text{II}}(t)$ представляют собой прямые линии, выходящие из начала координат [2]. При скоростях полимеризации порядка $3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$

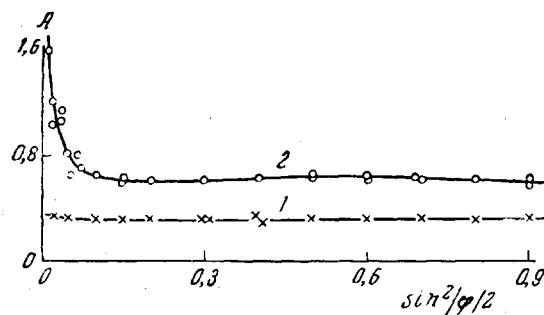


Рис. 3. Угловая зависимость светорассеяния метилметакрилата и ацетона в кювете типа б при 20° : 1 — ацетон, 2 — метилметакрилат
По оси ординат $R^{\text{II}} / R_{20}^{\text{II}} (\text{C}_6\text{H}_6) \text{ (A)}$

моль/сек , зависимости $R_{\phi}^u(t)$ имеют вид, показанный на рис. 4. Время пост-эффекта t'' сильно зависит от объема реакционной смеси. В наших опытах значения t'' увеличиваются от 0 до 400 сек. при увеличении объема мономера в кювете от 10 до 35 мл, что указывает на диффузионный характер линейного обрыва цепи. От скорости инициирования время пост-эффекта зависит слабо, что говорит об отсутствии заметной (по сравнению с линейным обрывом) передачи цепи. Этот результат хорошо согласуется с известным низким значением константы передачи цепи через мономер [7]. Время пре-эффекта t' наоборот определяется в основном скоростью иницирования, а от объема реакционной смеси зависит гораздо слабее. Так, в опытах с различным объемом мономера в кювете при постоянной скорости инициирования ($w_{стад} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.сек) полученные значения t' колеблются от 105 до 130 сек. Интересно, что время пре-эффекта мало зависит от угла наблюдения рассеяния в пределах угла $10^\circ \leq \phi \leq 30^\circ$.

Как и следовало ожидать, с уменьшением угла наблюдения рассеяния от 90° до 3° чувствительность данного метода возрастает сперва за счет увеличения интерференционного фактора P_ϕ , а далее за счет увеличения эффективного рассеивающего объема $V_\phi = V_{90} / \sin \phi$. Однако на чиная с угла наблюдения $\phi \sim 20^\circ$ растет паразитный фон света, снижающий отношение полезного сигнала

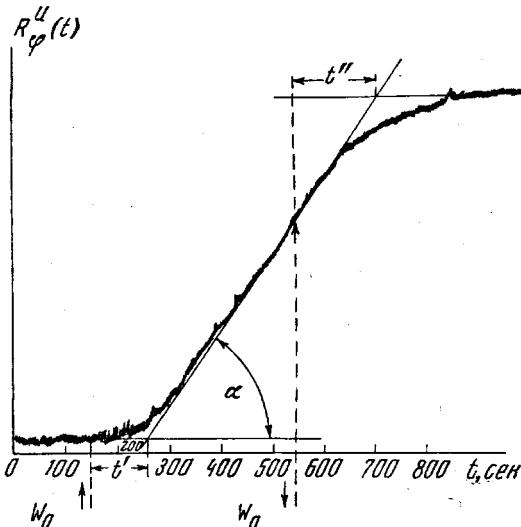


Рис. 4. Кинетическая кривая светорассеяния, снятая при нестационарной фотополимеризации метилметакрилата при 30° .

Кювета типа б, $\phi = 15^\circ$, $w_{стад} = 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.сек

к шуму; при этом точность измерений начинает падать и дальнейшее уменьшение угла ϕ нецелесообразно. Поэтому для изучения кинетики нестационарной полимеризации методом светорассеяния оптимальным углом наблюдения нами выбран угол $\phi = 15^\circ$. Ниже приводятся результаты измерений светорассеяния, полученные при фотополимеризации метилметакрилата при 30° (см. табл. 2).

В наших обозначениях $\operatorname{tg} \alpha$ соответствует стационарному наклону зависимости $R_{\phi=0}^u(t)$, выраженной в моль/л.сек, т. е.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{B} \frac{dR_{\phi=0}^u(t)}{dt} \quad \text{при } \tau \ll t \ll \frac{1}{A_2 M_w w_{стад}}, \quad (4)$$

где B — турбидиметрическая константа, выраженная в л/моль·см [2].

Из теоретических расчетов следует, что полученной информации достаточно для разделенного вычисления констант скоростей элементарных актов роста цепи (k_p), линейного (k_t') и квадратичного (k_t) обрывов цепи [1] *

$$\operatorname{tg} \alpha = (2 + \gamma) \frac{k_p^2 M^2}{k_t + \frac{k_t'}{R_{стад}}}, \quad (5)$$

* Продолжение этой работы будет опубликовано позднее.

$$t' = 1,8\tau = \frac{1,8}{k_t R_{\text{стаци}} + k_t},$$

$$t'' \approx \frac{1,8}{k_t}, w_{\text{стаци}} = k_p M R_{\text{стаци}}.$$

Здесь $R_{\text{стаци}}$ — стационарная концентрация активных центров, M — концентрация мономера, γ — доля рекомбинации в общем обрыве цепи, $0 < \gamma < 1$. При 30° значение γ лежит около 0,3 [8], и расчет констант, согласно (5), приводит к следующему: $k_p = 200 \text{ л}\cdot\text{сек}/\text{моль}$, $k_t = 6 \cdot 10^{-6} \text{ л}\cdot\text{сек}/\text{моль}$.

Значение константы линейного обрыва k_t зависит от объема мономера в кювете и в первом случае равно $5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, во втором — $9 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

Таблица 2

Параметры светорассеяния при нестационарной полимеризации метилметакрилата при 30°

$\text{tg } \alpha$, моль/л · сек	t' , сек	t'' , сек	$w_{\text{стаци}}$, моль/л · сек	$V_{\text{кув}}$, мл
0,73	109	350	$2,98 \cdot 10^{-6}$	31
0,70	105	200	$2,84 \cdot 10^{-6}$	25

Стационарная концентрация свободных радикалов, рассчитанная из уравнений (5), в этих опытах равна $(1,7-1,8) \cdot 10^{-9} \text{ моль/л · сек}$. Нетрудно видеть, что при такой концентрации активных центров скорость квадратичного обрыва лишь в 1,5—2 раза превышает скорость линейного обрыва цепи. Зная общую скорость гибели активных центров, можно получить средний коэффициент полимеризации продукта. Так, при $k_t' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ имеем:

$$\bar{P}_n = \frac{w_{\text{стаци}}}{k_t R_{\text{стаци}}^2 + k_t' R_{\text{стаци}}} = 1,05 \cdot 10^5.$$

Характеристическая вязкость продукта, измеренная в бензоле при 30° , привела, согласно [3], к близкому значению коэффициента полимеризации $P_n \text{вязк} = 1,37 \cdot 10^5$.

Сравнение полученных значений констант k_p и k_t с литературными значениями тех же величин [9, 10] показывает, что метод светорассеяния приводит к таким же результатам, как и другие методы измерения констант скоростей элементарных актов полимеризации.

Наиболее существенным недостатком данного метода является некоторая неопределенность, связанная с параметром γ — долей рекомбинации в обрыве цепи, которая может в отдельных случаях привести к ошибке до 25% [4]. Однако приближения теории и абсолютная погрешность измерений интенсивности светорассеяния, по всей видимости, приводят к ошибке того же порядка.

Выводы

Запись кинетической кривой светорассеяния во время полимеризационного процесса дает три независимых соотношения между экспериментально измеряемыми параметрами кривой (пре-эффект, пост-эффект и стационарный наклон) и константами скоростей элементарных актов кинетического механизма. При известной скорости полимеризации полученной информации достаточно для разделного вычисления констант скоростей элементарных актов роста (k_p) линейного и квадратичного обрывов (k_t , k_t')

и стационарной концентрации активных центров ($R_{стаци}$). Данный метод определения элементарных констант продемонстрирован на примере фотохимической полимеризации метилметакрилата. Описана методика измерений.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Бельговский, М. А. Марковин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 871, 1964.
2. И. М. Бельговский, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, Сб. Карбонцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 92.
3. J. L. O'Brien, F. Gornic, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4757, 1955.
4. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1099, 1948.
5. P. J. Flory, A. M. Bueche, J. Polymer Sci., 27, 219, 1958.
6. B. E. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
7. M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
8. J. Bevington, H. Melvill, R. Taylor, J. Polymer Sci., 12, 449, 1954; 14, 463, 1954.
9. C. Bamford, W. Barb, A. Jenkins, P. Onyon, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism, 1958.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.

MEASUREMENT OF THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY
POLYMERIZATION ACTS BY LIGHT SCATTERING.
THE PHOTOCHEMICAL POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE

I. M. Belgovskii, N. S. Enikolopyan

Summary

The recording of the kinetic curve of light scattering in the polymerization process gives three independent relations between the experimentally measured parameters of the curve (preeffect, post effect and steady state slope) and the rate constants of the elementary acts of the kinetic mechanism. Providing the polymerization rate is known, the information is sufficient to separately calculate the rate constants of the elementary acts of growth k_p of the linear or square terminations (k_t, k_t') and the steady state concentration of the active centers ($R_{стаци}$). This method of determining the elementary constants has been illustrated on the example of the photochemical polymerization of methyl methacrylate. The procedure for the measurement has been described.
