

УДК 541.64 : 539.107 : 547.391

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Г. И. Корниенко, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян

Изучение проблемы зависимости реакционной способности от длины цепи требует эксперимента с возможно более широким диапазоном изменения длин растущих цепей. Одним из удобных и доступных способов получения макрорадикалов максимально большой длины является радикальная пост-полимеризация в чистых мономерах. В условиях пренебрежимо малой скорости обрыва цепей макрорадикалы достигают длины многих тысяч звеньев, что должно ощутимо отразиться на их реакционной способности. К числу подобных систем относится пост-полимеризация метилметакрилата (ММА) после кратковременной УФ-вспышки [1]. На ничтожных глубинах превращения эта система из-за достаточно большого инкремента показателя преломления легко поддается наблюдению оптическими методами.

Как показано в [1], изучение рассеяния света «живым» полимером может дать сведения о поведении константы скорости роста (k_p) в ходе полимеризации. Метод основан на том, что порог интерференции рассеянного света от растущих полимерных радикалов наблюдается под разными углами в разное время. Регистрируя экспериментально момент наступления интерференции под разными углами, можно получить сведения о величине полимерных частиц, а значит и о степени полимеризации. Экспериментальные данные по фотохимической полимеризации MMA указывают на увеличение k_p в несколько раз в интервале степеней полимеризации $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6$. Расчет k_p и степеней полимеризации продукта, ответственного за интерференцию, проводили в предположении, что после мгновенного слабого инициирования в системе достаточно мало радикалов, и в течение нескольких сот секунд они растут практически без обрыва. В расчете не учитывали передачу цепи на мономер.

В этой связи непосредственное определение конверсии, абсолютной величины молекулярного веса и молекулярно-весового распределения (МВР) полимера, полученного в условиях эксперимента [1], представляет большой интерес как независимая информация о зависимости k_p от длины цепи. Получение этих данных связано с определением низких концентраций продукта (порядка $\sim 10^{-5}$ г/мл) с большой точностью. Кроме того, необходима методика, позволяющая без выделения продукта из реакционной смеси, ввиду ничтожных глубин превращения (порядка $10^{-3} - 10^{-2}\%$), получать надежные данные о ширине МВР. Всякие попытки выделения продукта неизбежно сказались бы на первоначальном МВР.

Решению поставленных задач посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Определение концентрации продукта. Для определения низких концентраций полиметилметакрилата (ПММА) была использована величина интенсивности светорассеяния эмульсии ПММА в *n*-бутиловом спирте. Из пробы реакционной смеси (3–5 мл) откачивали в вакууме растворитель, а полимер растворяли в *n*-бутиловом спирте при 90°, после чего раствор охлаждали в стандартном режиме до комнатной температуры с образованием сильно рассеивающей стабильной эмульсии. Предварительные измерения показали, что величина интенсивности светорассеяния эмульсии в определенном диапазоне концентраций линейно с ней связана. Для снятия калибровочной прямой (рис. 1) готовили растворы образцов ПММА различного молекулярного веса при

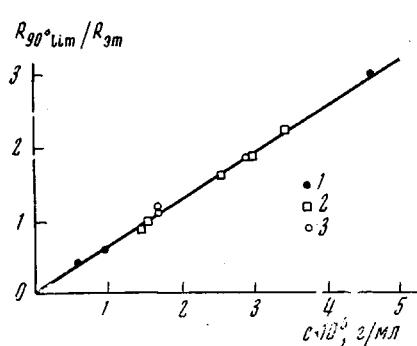


Рис. 1

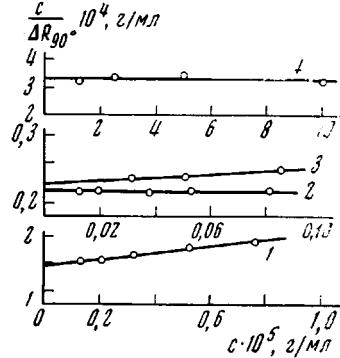


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельной величины интенсивности рассеяния эмульсии ПММА в *n*-бутиловом спирте от концентрации. $\bar{M}_w \cdot 10^{-4} = 12,3$ (1); 2300 (2) и 430 (3)

Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной интенсивности рассеяния $c / \Delta R_{90^\circ}$ при различном процентном составе смешанного растворителя:

1 — 85,5% MMA + 14,5% C_7H_{16} ; 2 — 80% MMA + 20% C_7H_{16} ; 3 — 76% MMA + 24% C_7H_{16} ; 4 — 80% MMA + 20% C_7H_{16} . $M_w = 123\ 000$ (1–3) и $20 \cdot 10^6$ (4).

$$\Delta R = \left[\frac{R_{\text{раствора}} - R_{\text{растворителя}}}{R_{\text{бензола}}} \right]_{90^\circ}$$

концентрациях в диапазоне $(0,5\text{--}5) \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$ в *n*-бутиловом спирте. Выпавшая при комнатной температуре мелкодисперсная эмульсия устойчива при таких концентрациях, заметная коагуляция происходит лишь через несколько суток.

Из калибровочной прямой видно, что величина $R_{90^\circ\text{lim}}$ эмульсии не зависит от молекулярного веса образца. Метод позволяет определять концентрации полимера от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$. Более высокие концентрации полимера приводят к коагуляции.

Подбор θ -растворителя. Изучение угловой зависимости светорассеяния в принципе позволяет получить сведения о величинах \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z полимера [2]. Однако количественные заключения о полидисперсности по форме индикаторы $(cH / R_\phi)_{c=0} = f(\sin^2 \frac{\Phi}{2})$, где c — концентрация полимера, г/мл , H — турбидиметрическая константа реакционной смеси, R_ϕ — относительная интенсивность рассеяния раствора под углом Φ , корректны для гибких неразвилленных полимеров лишь в области θ -точки.

В наших опытах мы ожидали образования продукта с очень большими молекулярными весами, измерение которых требует максимального приближения к θ -условиям. Для этого был подобран θ -растворитель на основе реакционной смеси, который представлял собой смесь MMA с гептаполом в объемном отношении 4 : 1 при 20°.

На рис. 2 представлен концентрационный ход кривых $c / \Delta R_{90^\circ}$ при различном процентном составе смешанного растворителя. На рис. 3 приведена диаграмма Эннама, снятая в смеси 80% MMA + 20% C_7H_{16} для образца ПММА, полученного в одном из опытов при полимеризации MMA в блоке после УФ-вспышки. Видно, что θ -условия хорошо выполняются.

Определение турбидиметрических констант H для блока и системы 80% MMA + 20% C_7H_{16} . Измерения инкремента ПММА в MMA при 20° дали значение $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, что приводит к турбидиметрической константе $H = 4,23 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}/\text{с}^2$, совпадающей с измеренной ранее [3]. В смешанных растворителях с сильно различающимися термодинамическими и оптическими свойствами может иметь место избирательная адсорбция, мешающая непосредственно определять величину H по данным рефрактометрии.

Для определения H в этом случае был использован метод измерения интенсивности светорассеяния одного и того же образца полимера в смешанном и в моно-

растворителем. В качестве монорасстворителя был взят ацетон с известными оптическими константами [4], в качестве образца — низкомолекулярный ПММА, показавший в ацетоне $\bar{M}_w = 123\,000$. (Независимое измерение на ультрацентрифуге дало значение $\bar{M}_w = 118\,000$.) Измерения в смеси MMA : гептан = 4 : 1 дали значение $H = 5,05 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{моль/с}^2$.

Фотополимеризация и измерение молекулярных весов продукта. Установка, на которой проводили измерения, описана в работе [5]. Подготовка мономера к работе, подготовка и наполнение кювет, инициирование и запись кинетических кривых светорассеяния подробно описаны в работе [1] с той лишь разницей, что инициирование осуществляли в данном случае в целях более точной дозиметрии кратковременным освещением (3 сек.) мономера светом ртутной лампы ПРК-4. Инициирующий свет (313 мкм) вырезался светофильтрами аналогично методике [1].

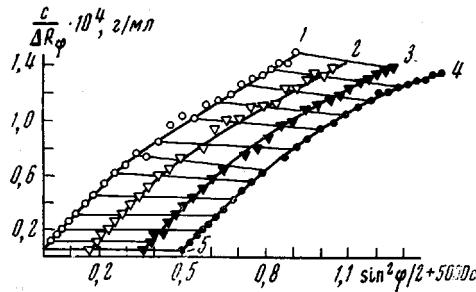


Рис. 3

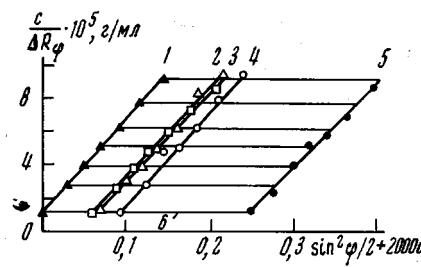


Рис. 4

Рис. 3. Диаграмма Зимма образца ПММА, полученного при пост-полимеризации MMA в течение 100 мин.: 1 — $c = 0$, 2 — c_1 , 3 — c_2 , 4 — c_3 , 5 — $\phi = 0$

Рис. 4. График двойной экстраполяции образцов ПММА в MMA, полученных при пост-полимеризации в течение 0 (1); 460 (2); 720 (3); 1535 (4) и 6000 сек. (5) при $c \cdot 10^5 = 0$ (1); 2,94 (2); 3,4 (3); 4,6 (4) и 12,5 (5) г/мл ; 6 — $\phi = 0$

После инициирования полимеризацию проводили в течение различного времени (от 460 до 6000 сек.). Для прекращения реакции открывали вакуумный кран и в кювету напускали воздух. Полимеризация мгновенно прекращалась. После этого снимали индикаторы продукта в блоке в интервале углов 20°—145°, далее в кювету обессыпанной пипеткой добавляли 20 об.% обессыпанного гептана (объем мономера в кювете определяли гравиметрически). Раствор тщательно перемешивали и вторично снимали индикаторы в том же диапазоне углов.

На рис. 3—5 приведены типичные индикаторы полимера, снятые в блоке и гептановом растворе.

Для определения концентрации полученного продукта из реакционной кюветы обессыпанной пипеткой отбирали несколько кубиков раствора полимера (обычно не больше 5 см³). Пробу откачивали в стандартной кювете, куда затем через фильтр 5 пропадывали *n*-бутиловый спирт. Количество отобранного из реакционной смеси полимера определяли описанным выше способом по величине $R_{90^\circ, 11m}$ эмульсии и далее рассчитывали концентрацию, соответствующую снятой индикаторе в блоке и в гептановом растворе.

Результаты и их обсуждение

Индикаторы, снятые в блоке (рис. 4), не обнаружили в пределах точности экспериментального разброса точек зависимости приведенной интенсивности рассеяния $c / \Delta R_\phi$ от концентраций (кажущиеся θ -условия), что связано с малой концентрацией полимера в растворе и способом интерпретации результатов, при котором диаграмма Зимма строится на основании различных экспериментов, а не путем разбавления исходного раствора, как это обычно делается.

Индикаторы, снятые в гептановом растворе, обнаружили слабую зависимость концентрационного наклона приведенной интенсивности рассеяния от угла наблюдения (рис. 3, 5). Это может являться следствием межмолекулярной интерференции, приводящей к кажущейся зависимости A_2^* от угла наблюдения [6]. Такая зависимость предсказывается теоретически, если θ -условия строго не соблюдаются. Экспериментально аналогич-

* A_2 — второй вириальный коэффициент.

ные результаты наблюдали в области θ -точки в ряде работ [7, 8]. Другой причиной увеличения наклона угловой зависимости рассеяния в области малых концентраций может являться присутствие в системе небольшого количества разветвленного продукта [9], вследствие чего значения \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w , рассчитанные из отдельных экспериментальных индикаторов методом Бенуа [2], должны быть исправлены на конечные значения концентрации. Соответствующая экстраполяция приведена на рис. 6.

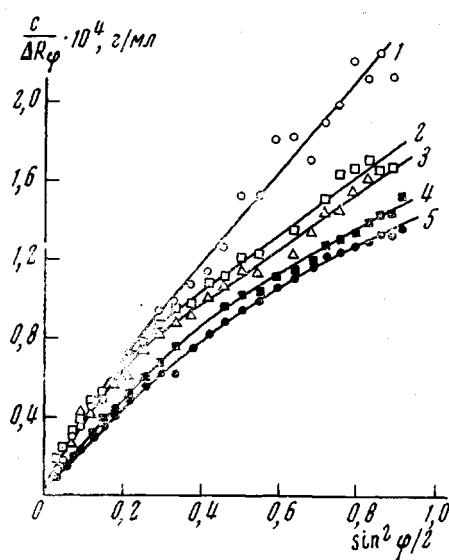
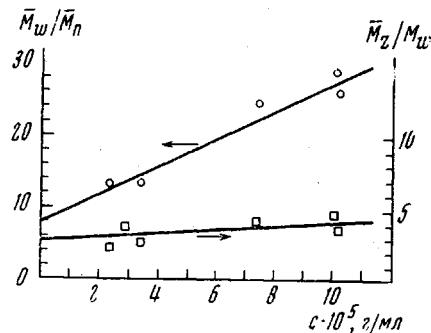


Рис. 5. Индикаторы, снятые в смеси 80% MMA + 20% C₇H₁₆ образцов ПММА, полученных при различных временах пост-полимеризации:

1 — 460; 2 — 720; 3 — 2000; 4, 5 — 6000 сек.;
 $c \cdot 10^{-5} = 2,35$ (1); 2,85 (2); 3,7 (3); 10,2 (4)
 и 10,0 (5)

Рис. 6. Зависимость измеряемых величин \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w от концентрации полимера в растворе



Значения \bar{M}_w исправления не требуют. Обсчет индикаторов, снятых в блоке и в гептановом растворе, привел к следующим значениям \bar{M}_w , \bar{M}_w/\bar{M}_n , \bar{M}_z/\bar{M}_w и $\sqrt{\bar{r}_z^2}$ (среднеквадратичный радиус инерции) соответственно:

80% MMA + 20% гептана	$47 \pm 8 \cdot 10^6$	$8 \pm 2,5$	$2,7 \pm 0,8$	2950 Å
MMA	$29 \pm 5 \cdot 10^6$	—	—	3520 Å

Видно, что продукт полимеризации MMA в условиях наших экспериментов имеет весьма высокий молекулярный вес и широкое МВР. Параметр $U = 16\pi^2(\bar{r}/\lambda)^2 \sin^2 \frac{\Phi}{2}$ в измеряемом диапазоне углов меняется от 3

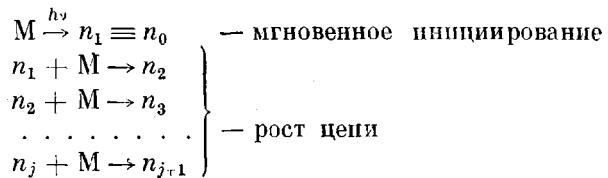
до 80 в гептановом растворе и от 4,5 до 120 в растворе MMA. В связи с этим при измерениях \bar{M}_w экстраполяцией экспериментальных значений приведенной величины интенсивности светорассеяния к нулевому углу наблюдения мы можем не достигать асимптотического поведения фактора внутримолекулярной интерференции P_ϕ , особенно при измерениях в блоке. Это может повлиять на различия в полученных значениях \bar{M}_w , хотя главная причина расхождения заключается в недостаточной точности экстраполяции результатов измерений в блоке к нулевой концентрации. Поэтому следует считать значение $\bar{M}_w = (47 \pm 8) \cdot 10^6$, измеренное в θ -условиях, более надежным.

Полученное значение коэффициента набухания $a = 1,2$ показывает, что, несмотря на кажущиеся θ -условия, MMA все же является достаточно хорошим растворителем для ПММА при температурах 20–30°, на что в свое время указывалось в работе [10].

Из изложенного выше следует, что при полимеризации MMA после мгновенного инициирования МВР не меняется по ходу процесса, т. е. устанавливается за время, по крайней мере, <460 сек., что согласуется

со значением константы скорости передачи цепи на мономер ($k_x = 3-5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек) [11, 12]; полученное распределение гораздо шире экспоненциального, к которому приводит полимеризация при постоянных значениях констант скоростей элементарных актов.

Согласно общепринятым представлениям, наш процесс описывается следующей схемой:



$n_j + M \rightarrow p_j + n_i$ — передача цепи через мономер.

$n_j + n_k \rightarrow p_j + p_k$ — обрыв цепи путем диспропорционирования *

При начальной концентрации активных центров $n_0 \leqslant 6 \cdot 10^{-10}$ моль/л и $t \gg 1/k_M[M]$ система находится в квазистационарном режиме $k_0 n \ll k_M[M]$, при котором наличие квадратичного обрыва не влияет на МВР продукта. В этом случае при постоянных значениях констант скоростей элементарных актов данный механизм приводит к следующему МВР:

$$N_j = Be^{-c_M j}, \quad \text{где } c_M = k_M / k_p; \quad B = c_M n_0 e^{c_M} (1 + k_0 n_0 t)$$

$$\text{и } \bar{P}_n = 1/c_M; \quad \bar{P}_w = 2/c_M; \quad \bar{P}_z = 3/c_M$$

(\bar{P} — степень полимеризации; k_0 — константа скорости обрыва макрорадикалов). Это распределение не отвечает экспериментальному.

Данный механизм при переменных значениях констант скоростей k_p и k_M в рассматриваемых условиях может привести к МВР, наблюдаемому на опыте.

Ниже приведен расчет МВР продукта при линейном увеличении константы скорости роста с длиной цепи: $k_p(j) = k_{p_1} + bj$. Рекуррентное выражение для концентрации макрорадикалов длины j имеет вид

$$n_j = \frac{k_M}{k_{p_1}} \frac{n_0}{1 + k_0 n_0 t} \prod_{i=1}^{j-1} \frac{k_{j-i}}{k_i + k_M}$$

или

$$n_j = \frac{c_M n_0}{1 + k_0 n_0 t} \cdot \exp \left[- \sum_{i=1}^{j-1} \ln \left(1 + \frac{k_M + b}{k_{j-i}} \right) \right],$$

где

$$c_M' = k_M / k_{p_1};$$

после преобразования

$$n_j = \frac{c_M' n_0}{1 + k_0 n_0 t} \left(1 + \frac{b}{k_{p_1}} j \right)^{-\frac{k_M + b}{b}}$$

В квазистационарных условиях мгновенное МВР «мертвого» продукта следует распределению активных центров

$$p_j = \frac{k_M [M]}{k_0 n_0} \ln (1 + k_0 n_0 t) \cdot n_j$$

* Обрыв рекомбинацией не рассматривается, так как в наших условиях преобладает диспропорционирование [13].

Суммарное МВР *

$$N_j = n_j + p_j = A(t) \left(1 + \frac{b}{k_{p_i}} j\right)^{-\frac{k_m+b}{b}}$$

где

$$A(t) = \frac{c'_M n_0}{1 + k_0 n_0 t} \left[1 + \frac{k_m [M]}{k_0 n_0} \ln(1 + k_0 n_0 t) \right]$$

Расчет параметров МВР приводит к значениям $\bar{P}_n = \frac{1}{c'_M (1 - X)}$; $\bar{P}_w = \frac{2}{c'_M (1 - 2X)}$; $\bar{P}_z = \frac{3}{c'_M (1 - 3X)}$, где $X = b/k_m$; полагаем, что $k_{p_i} = k_p = 210 \text{ л/моль}\cdot\text{сек.}$, тогда $c_m = c'_m$.

На рис. 7 представлено изменение средних степеней полимеризации в зависимости от параметра X . Видно, что при значении $X = 0$ (отсутствует

зависимость реакционной способности от длины цепи) реализуется экспоненциальное МВР с отношением моментов $\bar{P}_n : \bar{P}_w : \bar{P}_z = 1 : 2 : 3$. Зависимость реакционной способности k_p от длины

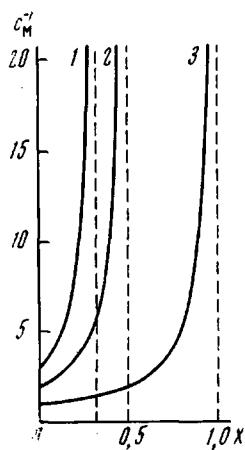


Рис. 7

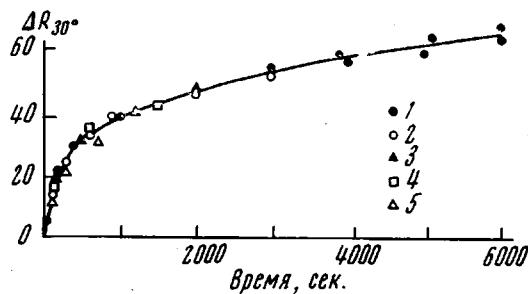


Рис. 8

Рис. 7. Изменение средних значений предельных степеней полимеризации в зависимости от параметра $X = b/k_m$ при $k_p(j) = k_{p_i} + bj$: 1 — \bar{P}_n , 2 — \bar{P}_w , 3 — \bar{P}_z

Рис. 8. Кинетические кривые при пост-полимеризации MMA в блоке, снятые при различных углах наблюдения. Значения ΔR_ϕ нормированы к условиям измерения при 30° : $\Delta R_{30^\circ} = \Delta R_\phi \cdot \frac{\sin 30^\circ}{\sin \phi} \cdot \frac{1 + \cos^2 \phi}{1 + \cos^2 30^\circ} \cdot \frac{P_{30^\circ}}{P_\phi}$; время, сек.: 6000 (1), 3000 (2), 2000 (3), 1535 (4), 720 (5)

цепи приводит к расширению МВР. Это распределение отвечает экспериментальному, ибо допускает многократное увеличение \bar{P}_w и \bar{P}_z (за счет хвоста) при практически постоянном \bar{P}_n .

Бесконечные значения \bar{P}_n , \bar{P}_w и \bar{P}_z при определенных значениях параметров являются следствием математического расчета с суммированием до бесконечного значения j . На практике всегда имеются факторы, ограничивающие молекулярный вес продукта, в силу чего теоретическое МВР никогда не может реализоваться точно в высокомолекулярной области (хвост).

Из экспериментальных данных по \bar{P}_w , \bar{P}_w/\bar{P}_n и \bar{P}_z/\bar{P}_w можно рассчитать параметр X (соответственно $0,35 \pm 0,07$, $0,36 \pm 0,08$ и $0,21 \pm 0,06$). Расчет X сделан при следующих величинах констант скоростей: $k_{p_i} = 210$; $k_m = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{сек.}$

Видно, что значения X , оцененные из экспериментальных данных по МВР ПММА, существенно отличны от нуля. В рамках рассматриваемой

* Аналогичное МВР было получено Бизли [44].

кинетической модели это указывает на увеличение реакционной способности макрорадикалов в реакции роста с длиной цепи, приводящее к расширению МВР. Если принять зависимость константы скорости роста от длины цепи линейной, эксперимент дает величину коэффициента b , равную $1,26 \cdot 10^{-3}$ л·моль/сек, при $20^\circ k_p(j) = 210 + 1,26 \cdot 10^{-3}j$ л/моль·сек.

Данная оценка сделана на основании величины $X = 0,35$, так как экспериментальные данные по \bar{P}_w наиболее надежны. Уменьшение величины X , рассчитанной с использованием \bar{P}_z / \bar{P}_w , указывает на то, что, начиная с $j \sim 10^6$, наблюдается замедление дальнейшего роста макрорадикала. Однако этот эффект может просто являться следствием неточностей при экспериментальной оценке \bar{P}_z / \bar{P}_w .

Полученные данные о ширине МВР указывают также на то, что метод внутримолекулярной интерференции света, использованный нами в предыдущей работе [1] для измерения константы скорости роста цепи, требует дальнейшего, более строгого обоснования. Наблюдаемая на опыте величина интенсивности светорассеяния обусловлена набором присутст-

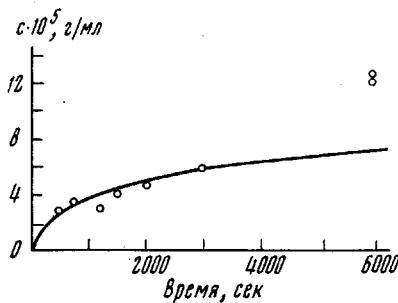


Рис. 9

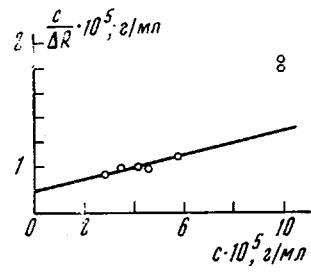


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость концентрации образовавшегося при пост-полимеризации продукта от времени. Сплошная линия — теоретическая зависимость $c = f(t)$, рассчитанная для $n_0 = 5,6 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $k_p = 210$; $k_m = 3,4 \cdot 10^{-3}$; $k_o = 1,07 \cdot 10^7$ л/моль·сек

Рис. 10. Зависимость приведенной интенсивности рассеяния $\frac{c}{\Delta R_{30^\circ}}$ от концентрации

вующих в системе рассеивающих центров всех размеров. За момент наступления интерференции в рассеянном свете при малом угле наблюдения ответствен z -средний размер присутствующих в системе частиц. Поэтому количественные результаты работы [1] следует считать приближенной оценкой.

Измерения скорости инициирования показали, что при освещении мономера в течение 3 сек. параллельным пучком света $\lambda = 313$ мк от УФ-лампы ПРК в системе образуется $5,6 \cdot 10^{-10}$ моль/л, способных к росту радикалов. Кинетика пост-эффекта после такого инициирования приведена на рис. 8, 9. Кинетическая кривая светорассеяния и кинетическая кривая концентрации позволяют рассчитать \bar{M}_w и A_2 продукта, что приведено на рис. 10. Корректность такой обработки результатов эксперимента следует из того, что, как было показано выше, начиная с 460 сек., в системе устанавливается стационарное МВР. Экстраполяция величины $c / \Delta R_\phi$ к нулевой концентрации дает значение $1 / \bar{M}_w P_\phi$. Коэффициент P_ϕ для любого угла наблюдения за кинетикой процесса определяется по угловой зависимости интенсивности светорассеяния в блоке, которая снималась после каждого эксперимента. Величины \bar{M}_w и A_2 , рассчитанные из кинетических кривых, следующие: $\bar{M}_w = 46 \cdot 10^6$, $A_2 = 0,68 \cdot 10^{-4}$ см³ моль/г². Значение \bar{M}_w совпадает с результатом измерений средневесового молекулярного веса продукта в θ -растворителе. Величина A_2 согласуется со зна-

чением $A_2 = 0,77 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль}/\text{г}^2$, определенным для ПММА ($\bar{M}_w = 5 \cdot 10^6 - 11,8 \cdot 10^6$) в мономере при 30° [10].

В рамках обычных представлений о независимости констант скоростей полимеризации от длины цепи кинетика пост-полимеризации MMA описывается уравнениями

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + k_0 n_0 t}; \quad W(t) = k_p [M] n(t) \quad (1)$$

$$c(t) = \frac{k_p [M]}{k_0} \ln(1 + k_0 n_0 t) \quad (2)$$

$$\bar{P}_n(t) = \frac{k_p [M]}{k_0 n(t) + k_m [M]} \quad (3)$$

Здесь $n(t)$ — концентрация активных центров, $W(t)$ — мгновенная скорость, $\bar{P}_n(t)$ — мгновенная степень полимеризации.

Экспериментальные результаты согласуются с теоретическим предсказанием хода конверсии при разумных значениях констант скоростей $k_p = 210$, $k_0 = 1 \cdot 10^7$ и $k_m = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$.

Конверсия следует закону уравнения (2), по крайней мере, до 3000 сек. Далее опыт показывает, что накопление полимера в системе происходит быстрее, чем предсказывает теория. Это может быть связано как с ускорением полимеризации MMA в присутствии ПММА [15], так и с наличием нестационарной темновой полимеризации.

Расчет среднечисленной степени полимеризации из конверсии, начального числа активных центров и скорости передачи цепи на мономер приводит к значению, согласующемуся с результатами измерений \bar{P}_n методом Зимма — Бенуа

$$\bar{P}_n(\text{кинетика}) = c(t) / \left[n_0 + \frac{k_m [M]}{k_0} \ln(1 + k_0 n_0 t) \right] = 5,6 \cdot 10^4$$

$$\bar{P}_n(\text{светорассеяние}) = 5,9 \cdot 10^4; \quad \bar{P}_n(\text{теоретич.}) = k_p / k_m = 6,2 \cdot 10^4.$$

Средневесовая степень полимеризации продукта, измеренная экспериментально, в четыре раза превышает требования модельного механизма (уравнения (1) — (3)) при взятых значениях констант:

$$\bar{P}_w(\text{кинетика}) = 46 \cdot 10^4; \quad \bar{P}_w(\text{светорассеяние}) = (47 \pm 8) \cdot 10^4;$$

$$\bar{P}_w(\text{теоретич.}) = 2k_p / k_m = 12,4 \cdot 10^4.$$

Таким образом, экспериментальные результаты укладываются в классическую схему радикального механизма по кинетике конверсии и по среднечисленной степени полимеризации, однако они не согласуются с данной схемой по ширине МВР. Отмеченное несоответствие конверсии и МВР в рамках одного и того же механизма может быть формально объяснено увеличением реакционной способности макрорадикалов в реакции роста с длиной цепи.

Согласно этой концепции, в кинетике проявляются константы скоростей элементарных актов, усредненные по числовому распределению активных центров

$$\bar{K}_{\text{эксп}} = \int_0^{\infty} k_j n_j d_j / \int_0^{\infty} n_j d_j \quad (4)$$

Так как распределения, наблюдавшиеся на опыте, сходятся все же достаточно быстро, усредненные экспериментальные константы существенно не-

меняются при переходе от низких степеней полимеризации к высоким. Наглядной иллюстрацией служит исследованная система. Подстановка $\bar{k}_p(j) = k_{p_1} + bj$ в уравнение (4) дает $\bar{k}_p = k_{p_1} + b\bar{P}_n$. При $k_p = 210$ и $b = 1,2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек усредненная константа отличается от исходной абсолютной на 30%, что находится в пределах экспериментальной погрешности при определении элементарных констант. Этим и объясняется тот факт, что формальное описание кинетики полимеризации не требует рассмотрения зависимости реакционной способности от длины цепи. Этот эффект заметно не проявляется ни в скоростях, ни в средних степенях полимеризации при умеренных молекулярных весах. Однако при достаточно больших молекулярных весах эффект неизбежно проявляется в ширине МВР.

Выводы

1. Измерена полидисперсность полимера, полученного при полимеризации метилметакрилата (ММА) после слабого мгновенного инициирования.

2. Результаты теоретического исследования молекулярно-весового распределения (МВР) сопоставлены с экспериментом, проведенным на полиметилметакрилате (ПММА). Показано, что широкое МВР, реализующееся на опыте, подтверждает концепцию зависимости реакционной способности макрорадикалов от длины цепи.

3. Количественно оценена скорость роста макрорадикалов ПММА. Показано, что в интервале степеней полимеризации $1 < j < 5 \cdot 10^5$ константа скорости роста цепи может быть аппроксимирована выражением $\bar{k}_p(j) = 210 + 1,2 \cdot 10^{-3} j$ л/моль·сек; при более высоких степенях полимеризации начинается замедление роста, приводящее к ограничению высокомолекулярного хвоста МВР.

4. Экспериментально изучена кинетика пост-полимеризации MMA в блоке после кратковременного инициирования УФ-светом при малых глубинах превращения. Кинетические кривые конверсии и светорассеяния описываются обычными зависимостями при средних литературных значениях констант скоростей элементарных актов. Среднечисленная степень полимеризации, рассчитанная из конверсии и числа цепей, совпадает с теоретической.

5. Показано, что зависимость реакционной способности от длины цепи в квазистационарных условиях может не отражаться на скорости процесса и на среднечисленной степени полимеризации, существенно меняя лишь ширину МВР при больших молекулярных весах продукта.

6. Предложен новый метод определения низких концентраций полимера по предельному значению интенсивности светорассеяния эмульсии, полученной при охлаждении раствора полимера в *n*-бутиловом спирте.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Корниенко, А. Червенка, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 2703, 1969.
- B. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948, N. Venoit, J. Polymer Sci. 11, 507, 1953.
- И. М. Бельговский, Диссертация, 1965.
- В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. экспер. и теорет. физики, 26, 351, 1954.
- И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964, стр. 334.
- В. Е. Эскин, Коллоидн. ж., 20, 117, 1960.
- H. T. Lee, D. W. Levi, J. Polymer Sci., 47, 449, 1960.
- H. G. Elias, Makromolek. Chem., 27, 192, 1958.
- A. Сервенка, P. Kratochvil, Collection, 9, 34, 1969.

11. С. В. Козлов, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **Б13**, 46, 1971.
 12. M. S. Matheson, E. A. Auer, E. B. Bevilaqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem Soc., **71**, 497, 1949.
 13. J. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polymer Sci., **12**, 449, 1954; **14**, 463, 1954.
 14. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6123, 1953.
 15. О. В. Орлова, Ю. Е. Америк, Б. А. Кренцель, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, **178**, 889, 1968.
-

INVESTIGATION OF THE KINETICS AND MOLECULAR
WEIGHT DISTRIBUTION IN RADICAL POST-POLYMERIZATION
OF METHYL METHACRYLATE

G. I. Kornienko, I. M. Bel'govskii, N. S. Enikolopyan

Summary

The kinetics of bulk post-polymerization of methyl methacrylate after short UV-initiation at small conversion degrees have been studied. The polydispersity of the polymer obtained has been measured by the light scattering method. The measurements have been carried out in monomer and in θ -solvent. A new method is suggested for determination of low concentrations of the polymer formed, which is based on the fact that the limiting value of the light scattering intensity of the emulsion obtained upon cooling of the polymer solution in *n*-butyl alcohol is proportional only to the polymer weight concentration. The results of the experimental investigation of the molecular weight distribution (MWD) are compared with theoretical data. The wide MWD observed in experiment ($\bar{M}_w = (47 \pm 8) \times 10^6$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 8 \pm 2,5$; $\bar{M}_z / \bar{M}_w = 2,7 \pm 0,8$) supports the concept of the dependence of the macroradicals reactivity on the chain length. Assuming the change to be linear, the rate constant of chain propagation can be approximated by the expression $K_p(j) = 210 + 1,2 \times 10^{-3} j$ 1/mole-sec ($1 < j < 5 \times 10^5$); $t^\circ = 20^\circ$. Under quasi-steady-state conditions, the dependence of the reactivity on the chain length may have no effect on the process rate and the number-average polymerization degree, affecting significantly only the MWD wide at large molecular weights of the product.
