

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541.64:547.26

ОБ ОСОБЕННОСТИХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ ДЛИНЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

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

Рассмотрен экспериментальный материал, полученный при пост-полимеризации ММА, указывающий на возможную зависимость реакционной способности от длины цепи. Анализированы результаты измерения МВР, кинетики конверсии, кинетики светорассеяния.

Показано, что совокупность экспериментальных фактов может быть объяснена развитием микрогетерогенности в полимеризующейся системе, возникающей за времена порядка развития одной цепи. Предложен возможный механизм образования микрогетерогенности, существенным моментом которого является конкуренция скорости роста размера макрорадикала в растворе и скорости его поступательной диффузии.

Известно, что при полимеризации с глубиной превращения, как правило, меняются кинетика и механизм реакции, что является следствием изменения физических свойств среды из-за перехода вещества (мономера) из низкомолекулярного состояния в высокомолекулярное. Наличие рядом с активным концом макромолекулы звеньев соседа может как стерически, так и энергетически значительно изменять реакционную способность активного конца макромолекулы в тех или иных элементарных актах. С этой точки зрения высокомолекулярный «хвост» активного центра в определенных условиях сам может заменить влияние соседней макромолекулы. Существует ряд соображений термодинамического, диффузационного, кинетического и топологического характера, согласно которым длина цепи должна сказываться на реакционной способности активного центра, независимо от наличия того или иного количества соседей вокруг [1–3].

В данной работе рассматривается зависимость реакционной способности макрорадикалов от длины цепи на нулевой глубине превращения (практически это начальные стадии жидкофазной полимеризации до глубины превращения ~0,1%). В таких условиях снимаются вопросы изменения физических свойств среды из-за превращения мономера в полимер, и эффект длины «хвоста» может быть изучен в чистом виде.

Решение поставленной задачи требует количественной характеристики реакционной способности активных центров (констант скоростей элементарных актов) при различной, точно известной длине цепи. Определение индивидуальных констант скоростей элементарных актов всегда требует знания точного механизма процесса*. Именно это обстоятельство в данной проблеме приобретает решающее значение для правильной трактовки экспериментальных результатов. Общепринятый механизм жидкофазной (гомофазной) радикальной полимеризации при низкой концентрации активных центров приводит при независящих от длины цепи константах скоростей элементарных актов роста k_p и передачи через мономер k_{α} к

* В данном случае под механизмом мы понимаем совокупность конечного числа элементарных актов при известном фазовом состоянии системы.

нормальному экспоненциальному МВР вида $e^{-\frac{k_m}{k_p}j}$ с шириной $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ (j — степень полимеризации). Абсолютные значения степеней полимеризации определяются только конкуренцией роста и передачи цепи и равны $\bar{P}_n = \frac{k_p}{k_m}$; $\bar{P}_w = 2 \frac{k_p}{k_m}$; $\bar{P}_z = 3 \frac{k_p}{k_m}$.

Это соответствует следующим максимально достижимым молекулярным весам

$M \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z
MMA	62	124	186
Стирол	1,5	3,0	4,5

Соответствующий эксперимент проводили в условиях пост-полимеризации ММА после короткого, но слабого УФ-освещения [4] (таблица).

Полученное МВР гораздо шире экспоненциального, что указывает на формальную зависимость параметра $C_m=k_m/k_p$ от длины цепи макрорадикала.

Молекулярно-весовые характеристики ПММА

Метод измерения	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Светорассеяние в θ -растворителе	$5,9 \pm 1,1$	47 ± 7	126 ± 56	$8 \pm 2,5$
Температурное осаждение в n -бутаноле	$11,4 \pm 0,7$	45 ± 7	98 ± 8	$3,95 \pm 0,4$
Светорассеяние в мономере	—	46	—	—
Кинетика пост-эффекта	5,6	—	—	—

Современные способы регистрации малых концентраций полимера в мономере не позволяют проследить кинетику конверсии с достаточной точностью в условиях данных экспериментов. Поэтому кинетические зависимости не могут подтвердить или опровергнуть выводы, сделанные на основании анализа МВР продукта. Брутто-кинетика оказывается нечувствительной к изменению реакционной способности с длиной цепи радикала из-за усреднения эффекта в полидисперсной системе растущих макроради-

$$\text{калов } \bar{k}_p = \frac{\int_0^{\infty} k_p(j) N_j dj}{\int_0^{\infty} N_j dj} \quad (N_j \text{ — концентрация частиц со степенью полимери-} \\ \text{зации } j). \quad (\text{N}_j \text{ — концентрация частиц со степенью полимери-} \\ \text{зации } j).$$

Это наглядно проявляется в изученной нами системе.

Если считать, что эффект расширения МВР вызван увеличением константы скорости роста с длиной цепи [4], $k_p(j) = k_{p_0} \left(1 + \frac{b}{k_{p_0}} j\right)$, то при опытных значениях $\bar{P}_n \approx 6 \cdot 10^4$ усредненная константа $\bar{k}_p = k_{p_0} \left(1 + \frac{b}{k_{p_0}} \bar{P}_n\right)$ отличается от исходной абсолютной не более чем на 30 %. Следовательно, с такой точностью экспериментальная кинетика конверсии должна соответствовать классической схеме при постоянной реакционной способности макрорадикалов, что и наблюдалось в работе [4].

Более удобным параметром для наблюдения за начальными стадиями винильной полимеризации является интенсивность света, рассеянного в полимеризующейся системе [5], способы регистрации которого уже весьма совершенны. Использование различных углов наблюдения дает возможность использовать явление интерференции света на растущих макрорадикалах для наблюдения за кинетикой увеличения их размера. Кинетические

кривые светорассеяния позволяют судить о зависимости реакционной способности от длины цепи макрорадикала также лишь после определенных предположений о механизме процесса. Так, при рассмотрении начальной стадии полимеризации как гомогенного роста невзаимодействующих между собой частиц одинакового размера было показано, что скорость полимеризации должна увеличиваться с размером частицы [6].

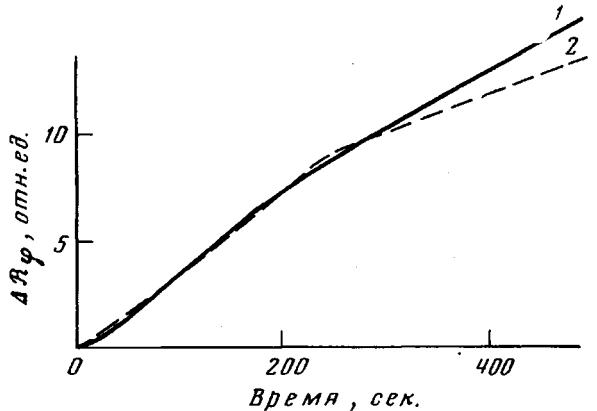


Рис. 1. Сравнительный ход теоретической (1) и экспериментальной кривых светорассеяния (2) при пост-полимеризации MMA при угле наблюдения $\varphi=15^\circ$ и начальной концентрации активных центров $n_0=2,8 \cdot 10^{-10}$ моль/л

Более строгое исследование явления с учетом полидисперсности полимеризующейся системы было нами проведено при независящих от длины цепи константах скоростей роста и передачи цепи, а также для случаев, когда одна из названных констант монотонно изменяется с длиной цепи по закону, следующему из анализа МВР продукта.

Мы использовали два метода расчета ожидаемого изменения интенсивности светорассеяния $R_\varphi(t)$. Для этого на основании гипотетической схемы механизма рассчитывали МВР j -меров $N_j(t)$ в нестационарный период полимеризации. После этого ожидаемое изменение интенсивности светорассеяния по ходу процесса находится либо суммированием рассчитанного МВР с весом $j^2 P(\varphi, j)$, либо находится неискаженный закон изменения светорассеяния и исправляется на усредненное значение интерференционного фактора $P(\varphi)$

$$R_\varphi(t) = \sum_j j^2 N_j P(\varphi, j) \quad (1)$$

$$R_\varphi(t) = \left(\sum_j j^2 N_j \right) \cdot P(\varphi, \bar{j}_z) \quad (2)$$

Оба метода достаточно трудоемки, однако решения могут быть получены машинным счетом [7].

Полученные таким образом теоретические кривые изменения интенсивности светорассеяния как при постоянных, так и переменных константах качественно не соответствуют экспериментальным. Вместо плавных кинетических кривых с монотонным увеличением интерференционного эффекта с углом наблюдения экспериментальные кривые обнаружили резкие изломы (рис. 1). Положения изломов во времени зависели от угла наблюдения, что указывало на интерференционный характер явления. Более того, при увеличении мощности начального инициирования в определенных условиях регистрировался типично выраженный обратный концентрацион-

ный ход интенсивности светорассеяния, легко объясняемый коллоидным рассеянием при переменном размере рассеивающих центров.

Как правило, в таких случаях через несколько сотен секунд после инициирования процесса в системе развивались устойчивые флуктуации концентрации полимера макроскопических размеров, легко регистрируемые визуально и фотографически [8]. Их возникновение не связано с неравномерным распределением активных центров по объему (о методике инициирования см. работу [6]), поскольку перемешивание сразу после инициирования не изменяло обычно наблюдаемую картину протекания процесса.

Таким образом, несоответствие экспериментальных кривых светорассеяния теоретическим, рассчитанным при постоянных либо переменных константах скоростей элементарных актов, в совокупности с вышеописанными явлениями ставит под сомнение исходные гипотезы о гомогенном механизме процесса.

Быстрое резкое возникновение сильного интерференционного эффекта может быть связано с тем, что в процессе полимеризации нарушается гомофазность исходного молекулярного раствора. Появление микрогетерогенности на определенной стадии развития процесса приводит к тому, что рассеяние света перестает быть молекулярным, и его законы перестают описываться формулами Дебая – Зимма.

Возникает вопрос о возможной причине микрогетерогенности при полимеризации в системе, термодинамические параметры которой соответствуют хорошей растворимости полимера в своем мономере ($T>\theta$, $A_2=0,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль}^2/\text{г}^2$; $\varepsilon=0,22$, $a=0,72-0,8$ [4, 9, 10]), концентрация полимера $c\rightarrow 0$. Другими словами, встает вопрос о механизме создания термодинамически неравновесных агрегатов макрорадикалов и макромолекул в разбавленных полимерных растворах.

Рассмотрим растущий в растворе макрорадикал, который в силу быстрой конформационной релаксации принимает в условиях $T>\theta$ размеры и форму, предсказанные теорией разбавленных растворов полимеров. Если скорость роста цепочки в первом приближении постоянна, ($j=k_p[M]t$), то скорость v_1 увеличения равновесного линейного размера клубка $\sqrt{\bar{r}^2}$ в растворе будет падать с длиной цепочки по довольно слабому степенному закону

$$v_1 = \frac{d \sqrt{\bar{r}^2}}{dt} = K_{\bar{r}}^{-2} k_p [M] \frac{1+\varepsilon}{2} j^{-\frac{1-\varepsilon}{2}}, \quad (3)$$

$$\text{где } \sqrt{\bar{r}^2} = K_{\bar{r}}^{-1} j^{-\frac{1+\varepsilon}{2}} \quad (4)$$

$K_{\bar{r}}$ – постоянная, ε – характеризует степень отклонения раствора от идеального.

В то же время увеличение длины цепочки сильно уменьшает подвижность макромолекулы в растворе. Средняя скорость поступательной диффузии на расстоянии L , соизмеримом с размерами полимерного клубка, прямо пропорциональна коэффициенту диффузии клубка D в растворе и обратно пропорциональна линейным размерам клубка

$$v_2 = dL/dt = D/2\bar{r} \quad (5)$$

Коэффициент диффузии для гауссовой цепной молекулы можно оценить, используя соотношение Стокса

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\bar{r}} \quad (6)$$

В данном случае, согласно теории Дебая и Бюхе [11], макромолекула моделируется сферой радиуса r , равномерно заполненной сегментами. Если

учесть изменение макроскопической вязкости раствора η в процессе полимеризации с помощью соотношения

$$\eta = \eta_0 \{[\eta]c + 1\}, \quad (7)$$

где $[\eta] = K_\eta \bar{M}_w^a$ — характеристическая вязкость, η_0 — вязкость растворителя (мономера), c — концентрация заполимеризованного мономера, то для скорости поступательной диффузии растущего макрорадикала с учетом уравнений (5) — (7) имеем

$$v_2 = \frac{kT}{12\pi\eta_0 \{[\eta]c + 1\} K_r^{-2}} j^{-(1+\epsilon)} \quad (8)$$

Из полученных соотношений (4) и (8) видно, что \bar{v}_2 и \bar{v}_1 падают по существенно различным законам. С увеличением длины цепи растущего макрорадикала, начиная с определенного размера цепи j_{kp} ($j=j_{kp}$ при $v_1=v_2$), скорость дальнейшего роста размера его клубка обязательно превысит скорость поступательной диффузии (рис. 2).

Именно это явление может привести к нарушению условий термодинамического равновесия форм и размеров макромолекулярных структур в растворе. Если в растворе встречаются две макромолекулы, не достигшие критического размера, то независимо от того, мертвые это цепи или живые, клубки обязательно разойдутся даже после частичной диффузии друг в друга. Если произойдет встреча макромолекул, достигших критических размеров, то один полимерный клубок прорастет

Рис. 2. Зависимость скорости роста линейных размеров v_1 (1) и скорости поступательной диффузии v_2 (2) макрорадикалов ПММА от длины цепи

в другой за счет реакции продолжения цепи. В этом случае медленная поступательная диффузия не успевает противодействовать нарастающему числу контактов зацепления и перехлеста сегментов. Таким образом, может возникать компактная, термодинамически неравновесная структура, представляющая собой своего рода микрогетерогенность. Это означает, что при полимеризации в разбавленном растворе одновременно могут существовать два типа термодинамического состояния макромолекул. В первом (равновесном) преимущественно находятся макромолекулы и макрорадикалы, не достигшие критических размеров и подчиняющиеся законам классической теории растворов полимеров. Во втором (неравновесном) находятся макрорадикалы и макромолекулы, достигшие в живом состоянии критической степени полимеризации. Эта часть системы не описывается теорией разбавленных растворов, понятия второго вириального коэффициента A_2 , θ -температуры и другие здесь теряют смысл.

Строго рассчитать критические размеры макрорадикала количественно достаточно сложно из-за полидисперсности системы и различного типа встречающихся макромолекул, например, $n_j + p_k$.

Для упрощенной модели, если рассматривать рост отдельного макрорадикала в полидисперской системе с установившимся МВР, где $[\eta] = K_\eta \left(2 \frac{k_p}{k_m}\right)^a = \text{const}$, количественная оценка величины j_{kp} приводит для блочной полимеризации ММА к значению $j_{kp}=10^{10}$ для интересующей нас области концентраций полимера $\leq 10^{-4} \text{ г/мл}$ (рис. 2).

Полученное значение j_{kp} на несколько порядков превышает реальную величину максимальной степени полимеризации, достигнутую в экспериментах, в которых было зафиксировано образование микрогетерогенности. Это расхождение может являться следствием расчета скорости поступательного движения одной молекулы относительно другой с использованием гидродинамической модели Дебая — Бюхе. Вполне вероятно, что такая модель, приводящая к удовлетворительным результатам при изучении макроскопических процессов диффузии, не пригодна для описания процесса диффузии на молекулярном уровне, например, при проникновении одного полимерного клубка в другой.

Так, в работе [2] при рассмотрении вопроса, связанного с диффузионным контролем константы скорости взаимодействия полимерных радикалов ПММА k_0 , было показано, что расчет k_0 дает удовлетворительное совпадение со значением экспериментальной константы $k_0 \approx 10^7$ л/моль·сек и согласуется с ее зависимостью от вязкости среды при значении коэффициента диффузии в области перекрывания клубков $D \approx 10^{-11}$ см²/сек.

Использование этого значения D в уравнении (8) для оценки величины j_{kp} приводит к разумным значениям, соответствующим высокомолекулярной области МВР $j_{kp} \approx 1 \cdot 10^5$. Из приведенных оценок, а также на основании результатов измерения средних молекулярных весов (аномально высокие значения \bar{M}_w и \bar{M}_z при практически теоретическом \bar{M}_n) можно заключить, что микрогетерогенность по предложенному механизму может развиваться только из крайне высокомолекулярной части полимерных активных центров (на «хвосте» МВР). Она, как можно заключить, составляет малую долю от общего количества продукта, однако может служить причиной всех наблюдавшихся аномалий.

Таким образом, согласно предложенному механизму, длина цепи решающим образом оказывается на подвижности макромолекулы в растворе. При достаточном размере растущей макромолекулы конкуренция поступательной диффузии и кинетики роста цепи может привести к термодинамически неравновесным агрегациям макромолекул вплоть до нарушения гомофазности системы.

Нарушение термодинамического равновесия в нашей системе мы понимаем как образование не до конца растворенных ассоциатов макромолекул, существующих в растворе из-за кинетических затруднений сильно перепутанных цепей молекул.

Следует заметить, что предложенный выше механизм образования локальной неравновесной микрофазы, конечно, не является единственным возможным. К образованию микрофазы может привести, например, механизм многократной передачи цепи на мономер внутри координационной сферы клубков больших макромолекул.

Действительно, как бы ни была мала конверсия и соответственно концентрация, абсолютное число цепей с $j \approx 10^7$ вполне достаточно, чтобы по чисто вероятностному механизму в части их передача на мономер произошла внутри координационной сферы клубка. По-прежнему сохраняется вероятность, что следующая передача цепи произойдет внутри координационной сферы дочернего клубка или общей координационной сферы двух клубков и т. д.

В связи с предложенной трактовкой экспериментальных результатов с точки зрения развития в процессе пост-полимеризации новой термодинамической неравновесной фазы следует отметить, что значения молекулярного веса, полидисперсности системы (таблица), полученные нами при обработке результатов измерений светорассеяния без учета явления ассоциации (перепутывания) макромолекул, не являются истинными параметрами системы, а дают некоторые кажущиеся значения \bar{M}_w , \bar{M}_z и \bar{M}_w/\bar{M}_n . Последние являются отражением особенностей пост-полимеризации MMA в условиях образования предельной длины полимерных цепей.

Однако не исключена возможность, что нарастание концентрации по-

лимера в локальных гетерофазных участках может привести к возрастанию вероятности передачи цепи на полимер. Тогда появление высокомолекулярного «хвоста» МВР становится реальностью, но это появление является уже следствием первоначального перепутывания по одному из предложенных механизмов.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных по МВР и кинетике светорассеяния указывает на то, что начальная стадия радикальной полимеризации MMA в блоке не протекает по общепринятому механизму гомофазной полимеризации с независящими от длины цепи константами скоростей элементарных актов.

Для объяснения описанного материала необходимо либо отказаться от гомофазного механизма полимеризации, сохранив представления о постоянстве реакционной способности макрорадикалов, либо, оставаясь в рамках гомофазного механизма, искать причины изменения констант скоростей элементарных актов с длиной цепи и искусственно вводить в механизм дополнительные гипотетические стадии для объяснения кинетических данных светорассеяния. Практически не исключены и любые промежуточные варианты трактовки явления, рассматривающие одновременно влияние микрогетерогенности и действительного изменения реакционной способности макромолекулы с длиной цепи в отдельно взятой фазе.

Первый подход в настоящее время нам кажется более обоснованным как теоретически (предложена модель возникновения и развития микрогетерогенности), так и экспериментально (типичные свойства коллоидного рассеяния при определенных условиях полимеризации и наблюдения).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 1893, 1969.
2. С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 179, 378, 1968; Высокомолек. соед., A12, 987, 1970.
3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 156.
4. И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 197, 1358, 1971.
5. И. М. Бельговский, Диссертация, 1965.
6. Г. Н. Корниенко, А. Червенка, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 2703, 1969.
7. И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, С. В. Козлов, З. И. Каганова, Ж. эксп. и теорет. химии, 9, 480, 1973.
8. И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B13, 564, 1971.
9. A. Gervenka, P. Kratochvil, Collection, 9(34), 2568, 1969.
10. C. E. Cohn-Ginsberg, T. G. Fox, H. F. Mason, Polymer, 3, 97, 1962.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.