

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 11

УДК 541(64+127):539.2

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРИЗАТОВ И КИНЕТИКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

B. V. Кочервинский, Ю. В. Зеленев

Рассмотрены кинетические кривые изменения проводимости при изотермической полимеризации двух винильных мономеров. Анализ характера изменения указанных кривых показывает, что рост температуры при полимеризации метилметакрилата приводит к повышению сродства полимера к мономеру. В то же время система бутилакрилат — полибутилакрилат обнаруживает поведение, характерное для систем с нижней критической точкой смешения. В связи с этим получены определенные указания на гетерогенный характер полимеризации при гель-эффекте. Проведено исследование процесса полимеризации метилметакрилата в блоке и в 10%-ном растворе бензола. Обнаружено, что форма кривой приведенной скорости полимеризации на стадии автоторможения коррелирует с видом зависимости $\varepsilon'(c)$, где c — доля полимера. Показано, что увеличение предельной глубины превращения обязано расширению спектра времен релаксации «критических» частот. Высказано соображение, что диффузность процесса застекловывания является мерой неоднородности получающейся структуры.

Относительно природы автоускорения (гель-эффекта) в реакциях радикальной полимеризации до сих пор существуют разные мнения. Наиболее общепринятой является теория [1], которая связывает автоускорение с уменьшением константы обрыва растущего макрорадикала при «окклюдировании» его в полимерном клубке. Известно, однако, что гель-эффект в классических примерах (полимеризация метилметакрилата) проявляется при значительных степенях превращения (30–40%) [2], в то же время процессы образования клубков проявляются при малых концентрациях полимера в растворе [3]. Поэтому «окклюзионная» теория требует определенного уточнения.

Более правильной следует считать, по-видимому, точку зрения о том, что гель-эффект является частным случаем гетерогенной полимеризации [4], для которой элементарные кинетические константы будут различными для обеих фаз. Изучение диэлектрических свойств полимеризатов [2] показывает, что в ряде случаев при полимеризации наблюдается «аномальный» подъем диэлектрической проницаемости, который всегда сопровождается автоускорением реакции. Анализ показывает, что наблюдаемые процессы добавочной поляризации надо связывать с гетерогенным характером полимеризатов при значительной степени дисперсности гетерофазы (полимера) [5].

Мы изучали полимеризацию двух винильных мономеров в различных температурных режимах. Подбором концентрации инициатора достигали постоянства приведенной скорости полимеризации на начальном участке кривой $w/[M]$ (рис. 1), где w — скорость реакции, а $[M]$ — текущая концентрация мономера. В этих условиях температурное смешение области гель-эффекта, если его причина в возникновении гетерогенности, будет главным образом определяться соотношением термодинамического сродства полимера к мономеру.

Хорошо известно, что мерой такого средства могут служить в какой-то степени вязкостные свойства растворов [6]. Однако измерение последних в процессе полимеризации трудно осуществимо. Удельная электропроводность раствора κ должна быть связана с вязкостью η соотношением Вальдена

$$\mu\eta = \frac{e}{6\pi r} = \text{const}, \quad (1)$$

где μ — подвижность носителя, e — заряд электрона, r — радиус иона.

Для широкого температурного интервала предложен метод корректировки соотношения (1).

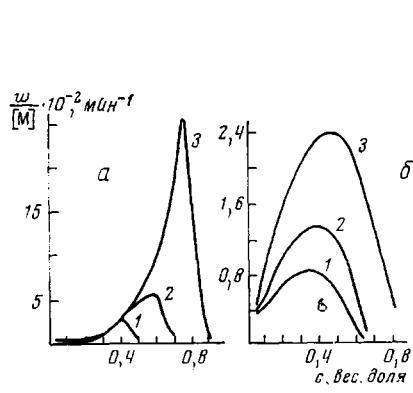


Рис. 1. Зависимости приведенной скорости полимеризации ММА (а) и БА (б) от степени превращения мономеров при 30 (1), 50 (2) и 70° (3)

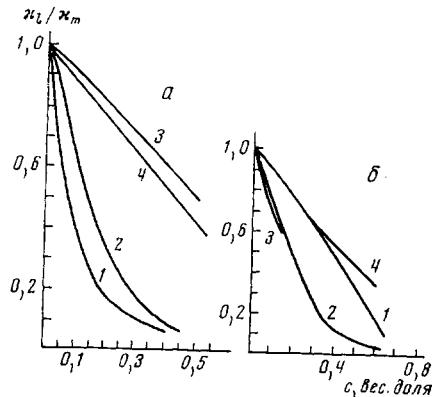


Рис. 2. Зависимости приведенной проводимости от степени превращения ММА (а) и БА (б): 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70°; 4 — кривая по теории Ханаи

Для этого случая [7]

$$\mu\eta^m = \text{const}, \quad (2)$$

где $0.9 < m < 1.5$.

При исследовании ряда растворов полимеров Шуваевым [8] также было показано, что закон Вальдена в форме (1) требует уточнения.

Согласно [8]

$$\kappa\eta^v = \text{const} \quad (3)$$

В отличие от [7] в работе [8] была сделана попытка раскрыть смысл поправочного коэффициента, который представляется как

$$v = U/U_{\eta} \quad (4)$$

где U — энергия активации подвижности, а U_{η} — энергия активации вязкого течения.

Можно предполагать, что введение поправок в соотношение Вальдена в форме (2) или (3) связано со структурными превращениями, вызванными изменением температуры или концентрации полимера в растворе. Величина энергии активации вязкого течения часто постоянна даже в довольно широком диапазоне температур [9]. В то же время, как показано в работе [8], величина v в уравнении (4) растет с повышением доли полимера в растворе. Тогда, исходя из принципа температурно-концентрационной эквивалентности, можно считать, что структурные превращения, протекающие в растворе полимера при изменении его доли или температуры, сильнее сказываются на электропроводности, нежели на вязкости. Не исключено, что именно вследствие этого характер изменения макроскопической вязкости по ходу полимеризации не всегда коррелирует с изменением характера кинетики [10].

В связи с этим для оценки структурных изменений в полимеризате с температурой можно воспользоваться величиной относительного изменения проводимости $\kappa_L/\kappa_m(c)$ *. Здесь κ_L — текущая проводимость раствора **, κ_m — проводимость мономера, а c — доля полимера.

* Приведение к начальной проводимости мономера позволяет проводить сравнение данных, различающихся исходной проводимостью.

** Использовали низкочастотные значения проводимости на переменном токе.

Добавка 10% бензола приводит к увеличению предельной конверсии до 92% и к более пологому спаду ϵ' . Последнее означает, что сегментальная подвижность с частотами $\sim 10^3$ Гц частично расторможена и при глубинах больших, чем 75%, вследствие чего полимеризация на этой стадии еще идет, хотя и с меньшей скоростью (рис. 3, а), приводя к более высоким предельным глубинам превращения.

Таким образом, можно полагать, что возможность увеличения предельных глубин превращения должна сводиться к созданию условий, когда растормаживаются кооперативные движения с «критическими» частотами. Хорошо известно, что повышение температуры полимеризации при постоянстве скорости инициирования всегда приводит к повышению предельных глубин, так как из-за разориентирующего действия температуры замораживание указанных сегментальных движений должно наступать при большей концентрации полимера. В нашем случае частичное размораживание сегментальной подвижности осуществляется введением хорошего растворителя, каковым является бензол. Можно предполагать, что в областях локализации бензола подвижность цепей будет превышать таковую для макромолекул в основном объеме. Очевидно, именно за счет этого скорость реакции на глубоких стадиях превращения может быть достаточно высокой, чтобы предупредить полное прекращение реакции полимеризации.

С более общих позиций « крутизна» спадения ϵ' в области вымораживания сегментальной подвижности характеризует степень дискретности перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное. Для низкомолекулярных соединений, способных к кристаллизации при переходе из расплава (раствора) в кристалл (путем охлаждения или уменьшения концентрации растворителя), степень дискретности этого перехода максимальна (узкий температурный или концентрационный интервал). В случае высокомолекулярных тел степень дискретности перехода в стеклообразное состояние определяется энергетической неэквивалентностью цепей. В первую очередь здесь будет сказываться различие конформационного состояния соседних макромолекул. Этим, по-видимому, и определяется некоторая диффузность застекловывания в случае блочной полимеризации ММА. Введение в систему бензола усиливает энергетическую неэквивалентность в том смысле, что в областях локализации хорошего растворителя будет сохраняться высокая подвижность цепей, тогда как в основной массе система может находиться уже в стеклообразном состоянии. Этим и можно объяснить увеличение степени диффузности процесса застекловывания при полимеризации ММА в присутствии бензола. В связи с этим мы получаем определенный тест для оценки степени неоднородности образующейся при полимеризации структуры. Этим тестом служит степень диффузности процесса застекловывания, о чём можно судить по крутизне спада диэлектрической проницаемости, с глубиной превращения.

Можно предполагать, что ценность этого теста на неоднородность образующейся структуры существенно возрастает для трехмерной полимеризации, так как здесь окончательная структура продукта закладывается именно при синтезе, в то время как для линейного полимера она может направленно модифицироваться, например при переработке полимеров. В работе [2] показано, что системы, получаемые полимеризацией олигоэфиракрилатов, характеризуются всегда сильно размытым (по конверсии) переходом в стеклообразное состояние. Это указывает на сильную неоднородность образующейся структуры, что находится в хорошем согласии с аналогичными выводами работы [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
2. В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рощупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А17, 2425, 1975.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
5. В. В. Кочервинский, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., А17, 2231, 1975.
6. А. А. Тагер, Физическая химия полимеров, «Химия», 1968.
7. J. Adamciewski, Ionization. Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids, London, 1969, p. 439.
8. В. П. Шувалов, Диссертация, 1968.
9. Т. Миямото, К. Сибаяма, Кобунси Караку, 28, 797, 1971.
10. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
11. T. Hanai, in «Emulsion Science», N. Y., 1968.
12. А. А. Верлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиролипиды, «Наука», 1967.