

УДК 541(64+127) : 539.2

**СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО
УРАВНЕНИЯ АВРАМИ**

Роцупкин В. П., Озерковский Б. В., Карапетян З. А.

С помощью уравнения Аврами проведен анализ зависимостей глубины полимеризации – время для процессов радикальной полимеризации, приводящих к образованию линейных и сетчатых полимеров. Обнаружено, что параметр n этого уравнения чувствителен к условиям проведения полимеризации и структуре образующегося полимера вследствие топологической и кинетической аналогий гетерогенной радикальной полимеризации с процессом фазового превращения. Предлагается использовать параметр n в качестве унифицированной структурно-кинетической характеристики процессов радикальной полимеризации.

Исследования структурно-физических превращений в процессах радикальной полимеризации методами микроскопии [1], диэлькометрии [2, 3], светорассеяния [4, 5] и спектротурбидиметрии [6] показывают, что полимеризация во многих случаях сопровождается образованием и ростом надмолекулярных частиц полимера (НМЧ). Это придает радикальной полимеризации топологическое сходство с процессом кристаллизации. При этом наблюдается симбатность между ростом НМЧ и автоускорением реакции полимеризации, что указывает на возможность существования глубокой кинетической аналогии между полимеризацией, с одной стороны, и процессом фазового превращения – с другой.

В связи с этим нам представляется, что кинетический анализ полимеризационных процессов полезно дополнить подходом, в основу которого с самого начала было бы заложено представление о взаимосвязи процессов образования макромолекул, с одной стороны, и надмолекулярных структур – с другой. Поскольку надмолекулярные структуры делают полимеризационную систему существенно микрогетерогенной, одним из таких подходов может быть анализ зависимостей глубина полимеризации – время, на основе уравнения Аврами [7, 8], предложенного для описания кинетики реакций, идущих через образование и рост зародышей новой фазы. Уравнение Аврами имеет вид

$$\Gamma = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где Γ – доля вещества, подвергшегося превращению (глубина превращения), k – удельная скорость процесса превращения, n – показатель, зависящий от геометрической формы растущих гетерогенных образований.

В случае кристаллизации автоускоренный характер процесса, описываемый уравнением (1), определяется увеличением со временем поверхности кристаллической фазы, а параметр n характеризует геометрию роста кристаллов. Что касается полимеризации, то уравнение Аврами использовано в отдельных случаях при анализе кинетики образования полиоксиметилена [9], полиуретановых сеток [10] и ПММА [2]. Однако основные достоинства и недостатки такого подхода можно выявить только путем анализа широкого круга однотипных процессов полимеризации.

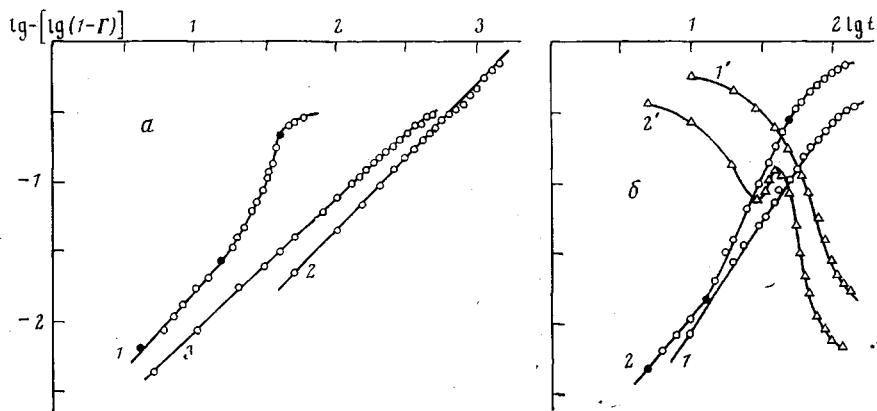


Рис. 1. Зависимости глубины полимеризации от времени в координатах Аврами при образовании линейных полимеров:

a — полимеризация ММА: 1 — в масле, 2 — в бензоле (50%), 3 — в присутствии тринитротолуола (5%); *b* — полимеризация БА: 1 — при 30, 2 — 70°; 1' — зависимость проведенной проводимости κ от времени полимеризации при 30, 2' — 70°; *a* — $n=1,2$; 2; 3 (1); 1,04 (2); 0,96 (3); *b* — $n=1,5$ (1); 1,2 и 2 (2)

Применение уравнения Аврами к анализу полимеризации имеет специфику, обусловленную тем, что в этом случае экспериментальная зависимость $\Gamma(t)$ описывает не фазовый структурный переход непосредственно, а процесс образования самого полимера. В связи с этим возникает общий вопрос о том, в каких случаях зависимость $\Gamma(t)$ чувствительна к структурообразованию образующегося полимера, а в каких — нет, т. е. вопрос о критериях, при которых аппроксимация этой зависимости уравнением Аврами дает информацию о взаимосвязи структурных и кинетических факторов. Очевидно, что таким критерием является соотношение скоростей полимеризации w_p и структурирования w_c : 1) при $w_p=w_c$ процессы полимеризации и роста микрогетерогенных образований оказываются тождественными, экспериментальная зависимость $\Gamma(t)$ описывает одновременно как расход мономера, так и образование новой фазы, и ее обработка по уравнению (1) дает структурную информацию о полимеризационном процессе; 2) при $w_p>w_c$ процесс структурирования запаздывает за полимеризацией, но может оказаться на нее косвенное влияние, например, через специфические изменения подвижности молекул, диэлектрической проницаемости среды, экранирования активных центров и т. п. В этом случае величины n в уравнении (1), найденные из экспериментальных зависимостей $\Gamma(t)$, могут служить эффективной мерой такого влияния; 3) при $w_p\gg w_c$ процессы полимеризации и структурирования полностью разделены во времени, и аппроксимации экспериментальной зависимости $\Gamma(t)$ уравнением Аврами должны давать $n=1$, т. е. это уравнение будет переходить в обычное уравнение химической кинетики.

С целью выяснения возможностей использования уравнения Аврами для диагностики структурирования в ходе полимеризации, а также использования показателя n в качестве параметра, характеризующего взаимосвязь структурных и кинетических факторов, в настоящей работе проанализированы кинетические данные для ряда процессов радикальной полимеризации. При этом мы стремились охватить многообразие возможных ситуаций как с точки зрения различий процессов структурирования (образование линейных и пространственно-спиральных полимеров), так и с точки зрения факторов, влияющих на соотношение скоростей полимеризации и структурирования (температура, растворители, добавки замедлителей полимеризации).

Образование линейных полимеров. На рис. 1, *a* в координатах Аврами представлены данные о полимеризации метилметакрилата

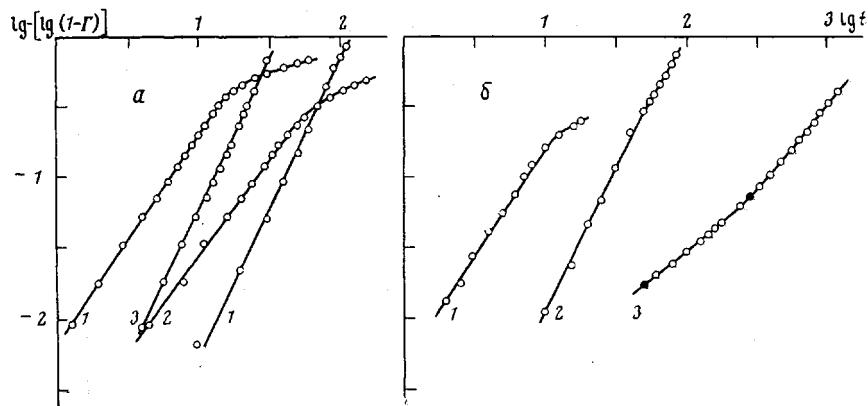


Рис. 2. Зависимости глубины полимеризации от времени в координатах Аврами при образовании сетчатых полимеров:

a — полимеризация МГФ-9 при 50°: 1 — в массе, инициатор 1% перекиси бензоила (ПБ); 2 — в массе, 0,1% ПБ; 3 — в бензole (50%), 1% ПБ; 4 — в бензole (50%), 0,1% ПБ; *b* — полимеризация ТГМ-3 при 50°: 1 — в массе, 0,25% ПБ; 2 — в бензole (50%), 0,1% ПБ; 3 — в массе, 0,25% ПБ; 10% тринитротолуола; *a*— $n=1,5$ (1); 1,4 (2); 2,1 (3, 4); *b*— $n=1,6$ (1); 2,1 (2); 0,9 и 1,3 (3)

(ММА). Различные этапы процесса полимеризации в блоке, протекающего с автоускорением (кривая 1), описываются уравнением Аврами с различными параметрами n , причем во всех случаях $n > 1$. Очевидно, это является следствием того, что на этих этапах полимеризация частично осуществляется через образование и рост полимерных частиц, образующих новую фазу. Прямые доказательства возникновения микрогетерогенности полимеризата MMA в этих условиях получены в работах [2, 5, 6].

Каковы причины изменения n по ходу полимеризации? Естественно предположить, что в системе мономер — полимер, претерпевающей сложную структурную эволюцию в ходе полимеризации, существует несколько зон реакции с различной пространственно-морфологической локализацией и с различными скоростями. Так, если вначале система представляет молекулярный раствор полимера в мономере с «нормальными» значениями констант роста и обрыва цепи k_p и k_o , то затем в нем возникают НМЧ полимера («микрореактора»), процессы на поверхности которых и внутри протекают с константами k_p и k_o , характерными для высококонцентрированной полимерной среды. Вполне реальной является ситуация, когда из различий в подвижности макрорадикалов и двойных связей в разных зонах имеют место неравенства: k_p/k_o на поверхности НМЧ $> k_p/k_o$ в растворе $> k_p/k_o$ внутри НМЧ. Общая скорость полимеризации в этом случае будет определяться относительным вкладом реакций в разных зонах. При этом экспериментальная брутто-кинетическая зависимость $\Gamma(t)$ может быть представлена в виде

$$\Gamma = 1 - \exp \left(- \sum_i k_i t^{n_i} \right), \quad (2)$$

где $k_i \sim k_p/k_o$ — удельная скорость полимеризации в i -й зоне; n_i — параметр, характеризующий влияние структуры i -го типа на скорость реакции в i -й зоне. В связи с этим на экспериментальной зависимости $\Gamma(t)$ в координатах Аврами может быть несколько прямолинейных участков, наклон которых дает n_i , а экстраполяция к оси ординат позволяет определить k_i .

Для процесса, обусловленного ростом макрорадикалов в растворе мономера (гомогенная составляющая), $n=1$; если растущие радикалы локализуются на поверхности полимерных глобул (гетерогенная составляющая), то вследствие резкого уменьшения константы скорости обрыва k_o реализуется аналогия с трехмерным ростом зародышей кристаллизации и $n=3$

(автоускорение). Из данных рис. 1, а видно, что при полимеризации ММА в массе по ходу процесса последовательно доминируют указанные типы реакции. В переходной области ($n=2$), по-видимому, имеет место суперпозиция процессов гомогенной и гетерогенной полимеризации.

На глубоких стадиях полимеризации величина параметра n быстро убывает до значений $n < 1$. Уменьшение n обусловлено автоторможением реакции полимеризации вследствие явления обращения матрицы. Сущность явления состоит в том, что если на ранних и средних стадиях полимеризации полимеризат представляет гетерогенную систему, в которой роль дисперсионной среды (матрицы) играет мономер, а дисперсной фазы — частицы полимера, то на глубоких стадиях полимер уже образует непрерывную матрицу с включением микрообластей мономера. При этом часть молекул мономера может оказаться равномерно иммобилизованной в полимерной матрице и образовать с полимером гомогенную двухкомпонентную систему. Обращение матрицы приводит к значительному уменьшению поверхности раздела фаз и, следовательно, к уменьшению вклада «быстрой» полимеризации за счет роста макрорадикалов, локализованных на поверхности НМЧ. Параллельно на глубоких стадиях развивается явление структурного стеклования полимерной матрицы [3], приводящее к снижению подвижности иммобилизованных молекул мономера и уменьшению константы роста. Оба фактора должны приводить к прогрессивному уменьшению скорости с глубиной полимеризации. В этом случае уменьшение параметра n характеризует суммарный тормозящий эффект образующегося полимерного тела на скорость полимеризации.

В отличие от рассмотренного выше случая, полимеризация ММА в бензоле и в присутствии передатчика (кривые 2 и 3 на рис. 1, а) характеризуется постоянными значениями показателя $n=1$, т. е. уравнение Аврами применительно к данным случаям вырождается в обычное уравнение химической кинетики. Это показывает, что с помощью растворителя или же замедлителя — передатчика процесс полимеризации можно полностью вывести из-под контроля структурирования. По-видимому, причиной гомогенизации полимеризата в бензоле (кривая 2, рис. 1, а) является хорошая растворимость ПММА в бензоле, а в присутствии тринитротолуола (кривая 3, рис. 1, а) — уменьшение молекулярной массы полимера вследствие передачи цепи через тринитротолуол.

Процесс полимеризации бутилакрилата (БА) (рис. 1, б) служит примером специфического влияния температуры на взаимосвязь структурных и кинетических факторов. С целью сопоставления кинетики полимеризации при 30 и 70° начальные скорости процессов w_n были выбраны одинаковыми. При 30° процесс описывается уравнением Аврами с постоянным показателем $n=1,5$, указывающим, что полимеризация частично осуществляется как рост полимерных частиц ($w_n \approx w_c$). Можно было ожидать, что при существенном повышении температуры процессы структурообразования будут подавлены ($w_n > w_c$), и уравнение Аврами перейдет в обычное уравнение химической кинетики с $n=1$. В действительности процесс при 70°, начиная с 5%-ного превращения, характеризуется показателем $n=2$. Такое увеличение n указывает на возрастание гетерогенной составляющей процесса с ростом температуры. Причиной этого может быть ухудшение совместимости ПБА с мономером при повышении температуры (или вследствие того, что полимеризат представляет систему с нижней критической точкой смешения, или вследствие возрастания вклада реакций разветвления и спивания за счет передачи цепи на полимер).

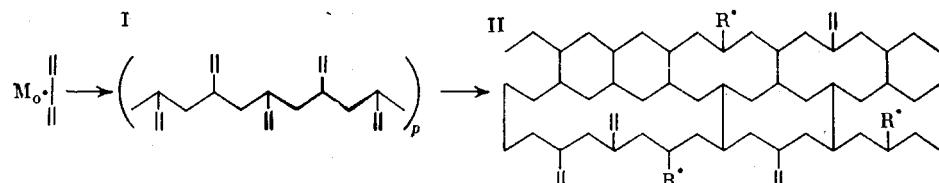
Изменение приведенной проводимости полимеризатов κ подтверждает такое предположение. Как видно из рис. 1, б, при 30° κ плавно убывает с глубиной превращения, что согласуется с известным соотношением между проводимостью и вязкостью полимерных растворов: $\kappa \eta \approx \text{const}$. Однако при 70° зависимость $\kappa(t)$ принимает вид кривой с максимумом. Возрастание κ , по-видимому, обусловлено переходом набухших в мономере клубков ПБА

в более плотные глобулы. Вследствие этого фазовое расслоение полимеризата при 70° сопровождается более полным разделением на полимерную и мономерную компоненты. Это должно приводить к снижению вязкости проводящей мономерной матрицы и росту κ . Последующее уменьшение κ обусловлено снижением подвижности носителей тока вследствие обращения матрицы.

Образование пространственно-сшитых (сетчатых) полимеров. На рис. 2 в координатах Аврами представлены зависимости $\Gamma(t)$ для полимеризации диметакрилатов триэтиленгликоля (ТГМ-3) и бис-триэтиленгликольфталата (МГФ-9). Сравнение данных по кинетике образования линейных и сетчатых полимеров показывает, что поведение коэффициента Аврами для этих процессов существенно различается. Так, если образование линейного ПММА в массе описывается уравнением Аврами с коэффициентом n , возрастающим от ~ 1 до 3, то процессы образования сетчатых полидиметакрилатов (за исключением полимеризации ТГМ-3 в присутствии замедлителя) практически с самого начала описываются уравнениями с постоянными $n > 1$. Характерна также инверсия действия растворителя: если в первом случае переход от полимеризации в массе к полимеризации в бензole сопровождается уменьшением n , то во втором — увеличением.

Эти различия обусловлены разной степенью суперпозиции процессов химического и физического структурообразования. При линейной полимеризации химическая реакция поставляет макромолекулы для автономного процесса образования надмолекулярных структур, стабилизованных слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. При этом зародышы новой фазы возникают по флуктуационному механизму, и система становится микрогетерогенной при значительных глубинах, когда концентрация полимера достаточна для образования устойчивых полимерных частиц. В случае же трехмерной полимеризации каждый акт химической сшивки тождествен необратимому образованию «элементарной ячейки» надмолекулярной структуры [11], вследствие чего полимеризат становится микрогетерогенным практически с самого начала полимеризации. Следует также отметить, что полимеризация обоих исследованных диметакрилатов характеризуется близкими значениями n как в блоке (1,4–1,6), так и в растворе бензола (2,1). Это указывает на то, что кинетика полимеризации олигомеров типа $C=C-C=C$ определяется общими закономерностями автоускоренной гетерофазной полимеризации, идущей путем роста макrorадикалов, локализованных в НМЧ полимера. Такой механизм формирования сетчатых полидиметакрилатов целиком подтверждается исследованием структурообразования при радикальной неингибированной полимеризации ТГМ-3 и МГФ-9 в блоке методом спектротурбидиметрии [6]. В работе [6] показано, что с самого начала полимеризации процесс сопровождается образованием и ростом размеров НМЧ полимера, концентрация которых либо не меняется, либо уменьшается вследствие агрегации и сшивки частиц.

В связи с этим особый интерес представляет выяснение условий, при которых полимеризация олигомеров типа $C=C-C=C$ протекает квазигомогенно и характеризуется коэффициентом $n=1$. Поскольку вероятность сшивания и образования частиц микрогеля пропорциональна степени полимеризации P , можно было ожидать, что такие условия реализуются в присутствии замедлителя полимеризации, прерывающего развитие цепи на стадии образования коротких макромолекул требнеобразного типа I



Оказалось (рис. 2), что в случае полимеризации ТГМ-3 добавка замедлителя — тринитротолуола — приводит к переходу от постоянного n к двухстадийному режиму с $n=0,9$ и 1,3. При этом переход ко второй стадии сопровождается резким возрастанием вязкости полимеризата. Это свидетельствует о том, что на первой стадии доминирует гомогенная полимеризация с образованием линейных молекул I, а на второй — гетерофазная полимеризация путем роста макрорадикалов R[·], иммобилизованных в частицах микрогеля II, и присоединения к ним линейных макрорадикалов типа I.

Размер НМЧ — микрореакторов — может влиять на масштаб микрогетерогенности и свойства образующегося полимерного тела. Представляет интерес рассмотреть возможности управления конечным объектом НМЧ V с помощью кинетических параметров процесса. При предельной глубине полимеризации Γ_n величина $V=\Gamma_n M_0 v / N$ (M_0 — концентрация мономера, v — объем мономерного звена) определяется концентрацией частиц N . Очевидно, что рост концентрации макромолекул типа I имеет место только в самом начале полимеризации. Затем каждая вновь образующаяся макромолекула в процессе роста будет обязательно реагировать с двойной связью ранее образавшейся молекулы I. Эта реакция передачи цепи с разветвлением будет приводить к «оживлению» макромолекул I, образованию частиц микрогеля II и стабилизации их концентрации на постоянном уровне N_n .

Зависимость величины N_n от кинетических параметров можно оценить из условия $\tau_c = \tau_p$, где τ_c — время соударения макромолекул, а τ_p — время их роста. Как и для любой бимолекулярной реакции $\tau_c = A N^{-2}$, где коэффициент A зависит от вязкости среды, сегментальной подвижности макромолекул и температуры. Величину τ_p легко определить из теории радиально-цепной полимеризации [12]. Для неингибиированной полимеризации $\tau_p = (w_i \cdot k_0)^{-n}$, где w_i — скорость реакции инициирования, а для ингибираванной полимеризации в условиях линейного обрыва всех цепей на ингибиторе $\tau_p = (k_{ix} x)^{-1}$, где x — концентрация ингибитора, k_{ix} — константа ингибирования. Из условия $\tau_c = \tau_p$ для неингибиированной полимеризации найдем

$$N_n = A^{1/n} (w_i \cdot k_0)^{1/n}, \quad (3)$$

а для ингибиированной полимеризации

$$N_n = (A k_{ix} x)^{1/n} \quad (4)$$

Проведенное рассмотрение показывает, что, варьируя концентрацию инициатора и ингибитора, можно влиять на концентрацию и размер НМЧ.

С целью экспериментального исследования взаимосвязи структурных и кинетических факторов, мы проводили полимеризацию МГФ-9 при концентрациях инициатора, различающихся на порядок. Оказалось (рис. 2), что величина коэффициента Аврами n при этом практически не меняется. В то же время при увеличении w_i существенно возрастает удельная скорость превращения k (уравнение (1)), определяемая величиной ординаты, отсекаемой зависимостью $\Gamma(t)$ в координатах Аврами. В рамках рассматриваемой структурно-кинетической модели трехмерной полимеризации величина $k \approx N_n R^{\cdot}$, где R^{\cdot} — концентрация макрорадикалов, локализованных в НМЧ. Параллельно с кинетическими исследованиями методом спектротурбидиметрии [6] было изучено поведение радиуса R и концентрации НМЧ при полимеризации МГФ-9 в бензоле при концентрациях перекиси бензоила 0,1 и 1%. Из рис. 2, б видно, что радиус частиц в обоих случаях возрастает симбатно с глубиной полимеризации. Это подтверждает представление о полимеризации диметакрилатов по механизму фазового превращения. Что касается концентрации НМЧ, то пропорциональность между N и w_i , предсказываемая соотношением (3), соблюдается (да и то лишь качественно) только в начале процесса. Затем для процесса с большим содержанием инициатора наблюдается существенное уменьше-

ние концентрации НМЧ. Это явление можно объяснить процессами агрегации и сшивания мелких частиц с образованием фрагментов макрогеля.

Ни в одном из исследованных случаев трехмерной полимеризации коэффициент Аврами не достигает значения $n=3$. Это обусловлено наличием в НМЧ двух зон реакции полимеризации: внешней и внутренней. Внешняя зона, локализованная на поверхности НМЧ, характеризуется повышенным* значением отношения k_p/k_o вследствие низких значений k_o у макрорадикалов, присоединенных к полимерной сетке. Реакция внутри НМЧ, напротив, характеризуется пониженным значением этого отношения из-за уменьшения k_p вследствие заторможенности молекулярной подвижности как связей $C=C$, присоединенных к каркасу сетки, так и молекул олигомера, иммобилизованных в частицах.

Относительный вклад этих реакций определяет масштаб автоускорения полимеризации значения коэффициента n . При полимеризации в массе, судя по низким значениям n , существенная доля двойных связей полимеризуется с малой скоростью внутри НМЧ. При полимеризации в бензоле процесс характеризуется значительно большей величиной n . Эти различия, по-видимому, обусловлены стимулирующим влиянием растворителя на процесс микросинерезиса [6]. Оно приводит к снижению количества свободного олигомера, иммобилизованного внутри НМЧ и к локализации в растворе части двойных связей, прикрепленных к НМЧ олигомерными цепями. В итоге возрастает доля двойных связей, полимеризующихся по «быстрому механизму» на межфазной границе. Можно ожидать, что вклад медленной реакции внутри НМЧ будет возрастать на больших глубинах полимеризации вследствие обращения матрицы, приводя к уменьшению коэффициента Аврами. Уменьшение n действительно наблюдается на глубоких стадиях полимеризации МГФ-9 и ТГМ-3 в массе. Однако полимеризация этих же олигомеров в бензоле описывается уравнением Аврами с постоянным $n=2,1$ практически до конца процесса. Это свидетельствует о том, что при полимеризации в растворе реакция на поверхности НМЧ доминирует на протяжении всего процесса. Вследствие этого уменьшается доля двойных связей, иммобилизованных внутри НМЧ и способных оказаться исключенными из полимеризации вследствие стерического обособления, и, как показано в работе [13], возрастает предельная глубина полимеризации.

Полученные данные показывают, что при образовании густо-сетчатых полидиметакрилатов растворитель играет существенную кинетическую и структурную роль. В связи с этим представляются перспективными два подхода к использованию растворителей для модификации структуры сетчатых полимеров. Для получения монолитных полимерных тел может оказаться целесообразным проведение полимеризации в центрифуге. Седиментация НМЧ в центробежном поле будет создавать условия для образования более плотных контактов между частицами и способствовать гомогенизации образующегося полимера [11]. Это, в свою очередь, может приводить к формированию макроскопического фронта полимеризации на границе сетчатый полимер — жидкость. При этом вместе с растворителем будет осуществляться и сепарация различных примесей, которые в обычных условиях иммобилизуются в полимере и играют роль дефектов. Второй подход связан с использованием растворителя для формирования сетчатых полимеров с определенными параметрами микрогетерогенности. Он основан на том, что, варьируя размер и форму молекул растворителя, в сетчатом полимере можно получить микропоры [6] желаемого размера и профиля и создавать на основе густо-сетчатых полидиметакрилатов селективные молекулярные сита. Результаты, полученные в этих направлениях, будут предметом отдельного сообщения.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 I 1976

* По сравнению со случаем «идеальной» гомогенной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, С. А. Аржаков, Вестник АН СССР, 1970, № 11, 79.
 2. В. П. Рошупкин, В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., Б13, 317, 1971.
 3. В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рошупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А17, 2425, 1975.
 4. И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б13, 564, 1971.
 5. Р. А. Симонян, В. А. Касацкин, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 196, 1111, 1974.
 6. В. П. Рошупкин, Б. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А19, 699, 1977.
 7. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
 8. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.
 9. M. Iguchi, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1013, 1970.
 10. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., А12, 1555, 1970.
 11. В. П. Рошупкин, Б. В. Озерковский, Сб. Гетероцепные полимеры, «Химия», 1977, стр. 132.
 12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
 13. Б. В. Озерковский, В. П. Рошупкин, Высокомолек. соед., А12, 784, 1970.
-