

УДК 541(64+15):547.538.141

РАДИАЦИОННАЯ ТРЕХМЕРНАЯ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА
ДИМЕТАКРИЛАТАТИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ СО СТИРОЛОМ

Больбим Н. М., Френкель С. Я.

Изучали радиационную трехмерную сополимеризацию ненасыщенного олигоэфира диметакрилататриэтиленгликоля (ТГМ-3) со стиролом при трех исходных составах сомономеров методом характеристических сополимеров, выделяемых из продуктов сополимеризации с помощью гидролиза сетки по сложноэфирным группам. Показано, что на ранних стадиях имеет место сополимеризация с активностями сомономеров, практически совпадающими с активностями при линейной растворной сополимеризации. Состав характеристического сополимера монотонно изменяется с конверсией в зависимости от величины и знака отклонения исходного состава от азеотропного. Средние молекулярные массы характеристических сополимеров и скорости процесса сложным образом изменяются с конверсией, причем ход этих зависимостей определяется фазовыми соотношениями в системе полимер – мономерная смесь на каждой стадии реакции.

Ранее [1] мы сообщали результаты изучения механизма радиационной трехмерной сополимеризации диметакрилататриэтиленгликоля (ТГМ-3) со стиролом методом «характеристических» сополимеров. Напомним вкратце суть метода. При полимеризации ненасыщенных олигоэфиров (НОЭ) или их сополимеризации с виниловыми мономерами образуется нерастворимая трехмерная сетка, в которой карбоцепные молекулы соединены полиэфирными мостиками. Гидролиз по сложноэфирным группам позволяет выделить линейные макромолекулы гомо- или сополимеров, генезис которых предопределен механизмом полимеризации или сополимеризации. Под этим понимают соотношение элементарных реакций роста и обрыва цепей и его изменение на различных стадиях процесса, в свою очередь определяемое топологическими и другими факторами в полимеризующейся системе. В нашем случае «характеристическим» сополимером является сополимер стирола с метилметакрилатом (ММА), получающийся метилированием кислотных групп продукта гидролиза (сополимер стирола с метакриловой кислотой).

Настоящее сообщение посвящено изучению радиационно-инициируемой сополимеризации НОЭ ТГМ-3 со стиролом при различных исходных составах сомономеров.

Методика эксперимента почти полностью совпадает с описанной в работе [1]. Расширен диапазон поглощенных доз γ -излучения – 0,3–10 Мрад. В сериях опытов использовали три исходные композиции сомономеров с весовым содержанием стирола $x_0 = 0,170, 0,455, 0,770$ (или 0,22, 0,53, 0,82 мол. долей соответственно). Значение $x_0 = 0,455$ применяли в работе [1].

Характеристическую вязкость сополимеров измеряли в n -хлорбутане при 30°. Согласно [2], определенная при таких условиях $[\eta]$, dl/g , связана с молекулярной массой M сополимера ПС+ПММА соотношением: $[\eta] = KM^{\alpha}$, причем K и α зависят

от состава $[x]$ следующим образом:

$[x]$	0,29	0,56	0,70
$K \cdot 10^4, \text{д}.\text{л}/\text{г}$	2,65	2,49	1,76
α	0,60	0,62	0,67

В тех случаях, когда $[x]$ образцов не совпадает с приведенными дискретными значениями, K и α определяли с помощью линейной интерполяции.

Кинетические кривые, степень конверсии Ψ (весовой процент образующегося геля) — D , Мрад (рис. 1) для трех исходных композиций x_0 имеют обычный вид. С увеличением содержания стирола в смеси положение максимума скорости гелеобразования смещается в сторону более высоких поглощенных доз.

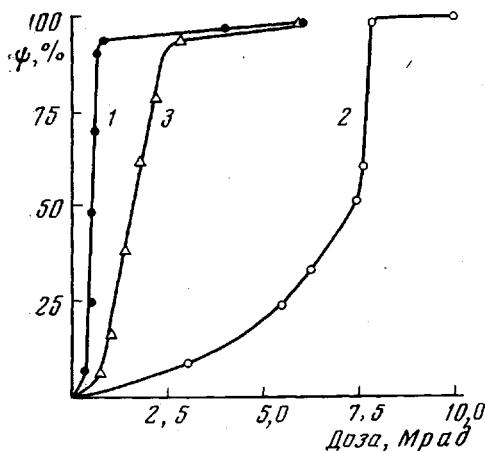


Рис. 1

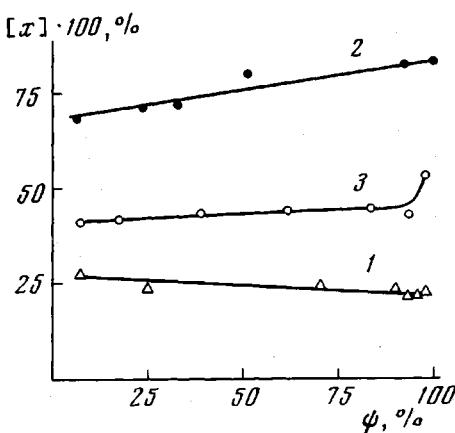


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени конверсии Ψ от поглощенной дозы D для смесей стирол — ТГМ-3; $x_0=0,170$ (1), 0,770 (2), 0,455 (3)

Рис. 2. Зависимость среднего состава $[x]$ характеристических сополимеров от степени конверсии Ψ при сополимеризации смесей стирол — ТГМ-3; $x_0=0,170$ (1), 0,770 (2), 0,455 (3)

При малых, но конечных Ψ ($< 10\%$) образуется наряду с гелем растворимый сополимер стирола и ТГМ-3, причем его доля в общей массе за-полимеризованного продукта падает с уменьшением x_0 : 30% при $x_0=0,170$, 13% при $x_0=0,770$, 1% при $x_0=0,455$ и практически нуль при $x_0=0,170$. Очевидно, уменьшение концентрации спивающего агента в исходной смеси увеличивает долю растворимого сополимера. Состав начального геля при этом совпадает с составом растворимого, если расчет по УФ-спектрам поглощения вести как для механической смеси стирола с ТГМ-3. Структуру растворимого продукта можно представить в виде линейного сополимера со свободными двойными связями.

Обратимся теперь к данным по изменению с конверсией среднего состава $[x]$ характеристических сополимеров (рис. 2). Прежде всего, по данным $[x]_0$, при начальных $\Psi \sim 5\%$ для трех x_0 рассчитаем константы сополимеризации r_1 и r_2 стирола (M_1) с ТГМ-3, когда консистенция системы еще близка к растворной. Согласно работе [3], для пары стирол — этилен-гликольдиметакрилат $r_1=0,35$, $r_2=0,6$. В дальнейшем будут использоваться обозначения для весового содержания стирола в характеристическом сополимере: $[x]_0$ — при $\Psi \sim 5\%$; $[x]_{100}$ — при $\Psi \approx 100\%$; x — весовое содержание стирола в геле; m_1 , m_2 — мольные доли мономеров в исходной смеси; M_1 , M_2 — молекулярная масса мономеров.

В нашем случае сополимеризация стирола (M_1) с бифункциональным мономером ТГМ-3 (M_2) и m_2 берутся в расчете на одну винильную группу ($M_1=104$, $M_2=143$, $\rho=M_2/M_1=1,37$).

Очевидно, $[x] = x / [x + \beta(1-x)]$, где $\beta = 1/1,43 = 0,7$.

При линейной бинарной сополимеризации начальный средневесовой состав образующегося сополимера x подчиняется формуле [4]

$$x = \frac{y+r_1}{\rho r_2 y^2 + y(1+\rho^2) + r_1},$$

где $y = m_2/m_1$.

Сопоставим экспериментальные и расчетные $[x]_0$, приняв $r_1=0,4$ и $r_2=0,6$ (таблица).

Сопоставление экспериментальных и расчетных составов характеристических сополимеров

x_0	y	x	$[x]_0^{\text{расч}}$	$[x]_0^{\text{эксп}}$	$[x]_{100}^{\text{расч}}$	$[x]_{100}^{\text{эксп}}$
0,770	0,22	0,614	0,694	0,682	0,827	0,832
0,455	0,87	0,360	0,444	0,411	0,544	0,540
0,170	3,50	0,189	0,249	0,278	0,229	0,225

Согласие между $[x]_0^{\text{эксп}}$ и $[x]_0^{\text{расч}}$ вполне удовлетворительное, а это свидетельствует о том, что на ранней стадии процесс образования трехмерной сетки аналогичен линейной сополимеризации и происходит с теми же активностями. Добавим к этому, что для линейного растворимого сополимера в случае $x_0=0,770$ имели $[x]_0=0,75$, а для геля $[x]_0=0,70$.

Азеотропный мольный состав смеси сомономеров $a=(1-r_2)/(2-r_1-r_2)$ [4]; и при $r_1=0,4$, $r_2=0,6$, $a=0,4$. Соответственно $x_0=a/[\rho+a(1-\rho)]=0,33$.

Можно прогнозировать, что x (соответственно и $[x]$) будет расти монотонно с конверсией при $x_0=0,770$ и $0,455$ и падать при $x_0=0,170$. Экспериментальные кривые $[x]-\Psi$ носят именно такой характер (рис. 2). Это удивительно, ибо, как будет ясно из дальнейшего, нет никаких оснований считать, что активности сомономеров сохраняют свое начальное значение в ходе реакции. В подтверждение сказанному мы не можем привести однозначного объяснения довольно сильному всплеску состава на кривой З

(рис. 2) в конце реакции. Превосходное согласие между $[x]_{100}^{\text{расч}}$ и $[x]_{100}^{\text{эксп}}$ свидетельствует о том, что при использованных в каждой серии экспериментов поглощенных дозах имеет место 100%-ная конверсия двойных связей.

Единая трактовка зависимостей средних молекулярных масс характеристических сополимеров от степени конверсии при различных x_0 (рис. 3) затруднительна в силу того, что в системе протекают с соответствующими константами элементарных реакций четыре реакции роста и три реакции обрыва, даже если не рассматривать реакции мономолекулярного обрыва цепи (например, «замуровывание» макрорадикалов, передачи цепи и т. п.). Вначале отметим общую закономерность, что $M \neq \text{const}$, что свидетельствует о нестационарном характере процесса при всех x_0 . В этом нет ничего странного, если учесть, что макрорадикал, химически связанный с сеткой, имеет существенно обедненный набор конформаций по сравнению со свободной цепочкой, т. е. обладает ограниченной подвижностью. В силу этого взаимный обрыв их затруднен, и константа скорости обрыва при трехмерной сополимеризации всегда меньше, чем при растворной линейной сополимеризации.

Теперь рассмотрим индивидуальные особенности поведения молекулярных масс характеристических сополимеров совместно с сопоставлением данных по валовой скорости процесса $w=\Delta\Phi/\Delta D$ вес. %/Mрад по рис. 1 для каждого из трех исходных составов сомономеров, откуда будут видны об-

ющие принципы нашей трактовки. Для дальнейшего изложения необходимо напомнить, что стирол является термодинамически хорошим растворителем и для ПС, и для ПММА (аналога полимеризата ТГМ-3), а ММА (и ТГМ-3) — плохим растворителем для своего полимера и для ПС.

1. $x_a > x_0 = 0,170$ (рис. 1 и 3, кривые 1). Относительно малое содержание термодинамически хорошего растворителя стирола в мономерной смеси приводит к тому, что близкая по характеру к растворной сополимеризация идет лишь до $\Psi < 10\%$. Но даже и на данном этапе образование

Рис. 3. Зависимость \bar{M} характеристических сополимеров от конверсии для смесей стирол — ТГМ-3; $x_0 = 0,170$ (1), 0,770 (2), 0,455 (3)

Рис. 4. Зависимость обратной величины M_r от дозы облучения: 1 — характеристического сополимера стирол — ММА, полученного γ -облучением композиции стирол — ТГМ-3 при $x_0 = 0,170$; 2 — ПММА [6]

Рис. 5. Типичная кривая растворимости фракций полимера в растворителе (φ — объемная доля полимера)

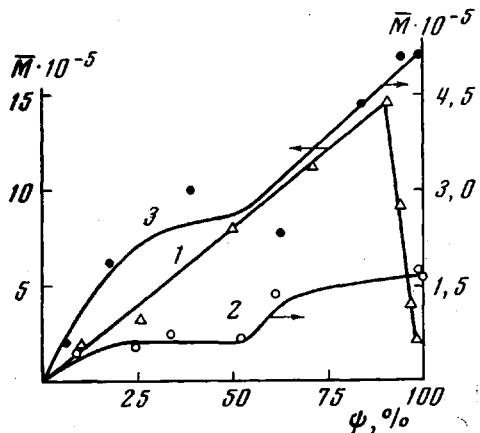


Рис. 3

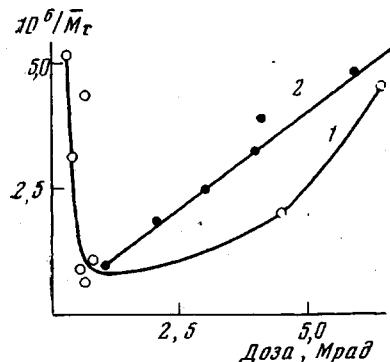


Рис. 4

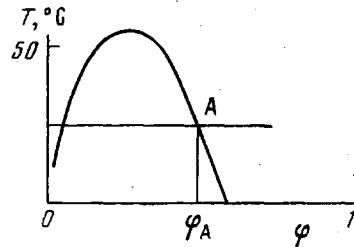


Рис. 5

сетки (а линейного растворимого сополимера здесь практически нет) и химическая связь растущего радикала с сеткой дают в результате снижение скорости взаимного обрыва макрорадикалов по сравнению с растворимыми условиями, монотонное возрастание w и M сополимера.

Переход системы в новое «фазовое» состояние, которое можно моделировать как диспергированные в «плохом» растворителе сильно сплющенные агрегаты (подобие латекса), приводит к резкому возрастанию скорости, остающейся постоянной в диапазоне $\Psi = 10\text{--}90\%$, и линейному увеличению молекулярной массы характеристического сополимера до $\sim 1,5 \cdot 10^6$. Очень жесткая, слабо набухшая сетка и короткая длина радикального фрагмента ($[x] \approx 0,2$) практически подавляют реакцию бимолекулярного обрыва. Если полагать, что при сополимеризации композиций с малым содержанием одного из компонентов скорости реакций роста и обрыва определяются в основном мономером, находящимся в избытке, то можно использовать концепцию [5], а именно: кинетические закономерности трехмерной и эмульсионной полимеризации идентичны. Здесь и далее анало-

гию с эмульсионной полимеризацией мы понимаем лишь в том смысле, что попадание второго растущего радикала в некий элемент объема, уже содержащий растущий радикал, невозможно, и обрыв возможен только при попадании первичного радикала. Тогда, согласно формуле: $\bar{P}_n = 2w_p / w_i$ [5] (\bar{P}_n – степень полимеризации, w_p – скорость роста, w_i – скорость инициирования) возрастание \bar{P}_n при постоянстве w_p обусловлено падением w_i . В нашем случае уменьшение w_i связано с тем, что радикалы, образующиеся на сетке при ее радиолизе, все в меньшей степени «вступают в игру», так как диффузия мономеров в сильношитые системы затруднена.

После этого в узкой области Ψ , но в широком интервале доз (0,6–6,5 Mrad) M очень круто падает до $\sim 2 \cdot 10^5$. Нет сомнений, что это связано с деструкцией заполимеризованной ТГМ-3 (метакрилатный полимер) под действием γ -излучения. В доказательство на рис. 4 представлены зависимости от поглощенной дозы обратной величины \bar{M}_v , характеристических сополимеров этой серии (кривая 1) и ПММА (кривая 2) [6]. Видно, что с исчерпанием мономера, способствующего предотвращению деструкции (стирола), кривая 1 вплотную приближается к кривой 2. Чтобы проверить, не связано ли падение \bar{M}_v , рассчитанной из характеристической вязкости, с увеличением числа длинноцепных ветвлений при облучении, мы измерили методом светорассеяния в метилэтилкетоне кажущуюся \bar{M}_w двух образцов в двух зонах изменения M . \bar{M}_v и \bar{M}_w практически совпали (при $D=0,6$ Mrad $\bar{M}_v=14,6 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w=14,0 \cdot 10^5$; при $D=4,0$ Mrad $\bar{M}_v=4,9 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w=5,0 \cdot 10^5$).

2. $x_a < x_0 = 0,770$ (рис. 1 и 3, кривые 2). Здесь сополимеризация в условиях, близких к растворным, протекает до $\Psi \sim 50\%$. При этом w растет, $M \approx \text{const}$. Малое содержание спивающего агента ТГМ-3 и хорошее термодинамическое качество растворителя приводят к тому, что образуется крайне рыхлая, сильно набухшая сетка, по-видимому, без сколько-нибудь значительной агрегации. При малых Ψ образуется линейный сополимер в количествах, достаточных для его выделения и анализа. Псевдолатексных частиц не образуется, а предпочтительное расходование более активного ТГМ-3 в еще большей степени делает определяющим дальнейшее поведение находящегося в избытке стирола.

При $\Psi > 50\%$ наблюдается излом на кривых 2, рис. 1 и 3. Это может быть связано лишь с резким изменением консистенции системы. Заметим, что аналогичное поведение наблюдали при радиационной и химически инициированной полимеризации чистого стирола [7, 8]; это так называемый гель-эффект или эффект Тромсдорфа, который объясняют монотонным нарастанием вязкости в полимеризующейся системе, приводящим к замедлению скорости взаимного обрыва макрорадикалов. Обычно этот эффект наблюдается в случае, когда полимер плохо растворим в своем мономере. Однако ПС превосходно растворим в стироле, и в свете классической трактовки проявление гель-эффекта при полимеризации стирола трудно объяснить. Мы считаем, что возрастание макропривязкости приводит в равной мере как к уменьшению числа столкновений макрорадикалов, так и к увеличению их эффективности [9]. Только полная иммобилизация макрорадикалов в полимере даст в итоге падение скорости обрыва. Такой причиной, по нашему мнению, может быть образование аморфной полимерной сетки, возникающей в результате обращения фаз по мере накопления заполимеризованного материала в мономерной смеси. Типичная диаграмма полимер – растворитель приведена на рис. 5 (ф_д соответствует моменту наступления гель-эффекта). Настоящая точка зрения, разумеется, нуждается в тщательной экспериментальной проверке, хотя уже имеющиеся в литературе факты свидетельствуют в ее пользу.

Обращение фаз в нашем случае, приводящее к образованию сплошной гетерофазы, т. е. сетки с комбинацией химических и физических узлов, и дает в результате довольно резкое возрастание M и w при $\Psi > 50\%$. На-

личие в системе значительного количества бензольных колец, обладающих антирадным действием, препятствует деструкции образовавшейся сетки вплоть до используемых в опытах доз ($10 M$ рад).

3. $x_a < x_c = 0,455$ (рис. 1 и 3, кривые 3). И здесь, используя принцип аналогии с эмульсионной полимеризацией, нарастание w_p и M до $\Psi \sim 25\%$ допустимо интерпретировать как стадию формирования псевдолатексных частиц, а постоянство M и w_p в области $\Psi = 25-60\%$ — как псевдоэмulsionную полимеризацию в условиях $w_i \approx \text{const}$. Отметим, что на кривой 3, рис. 3 нанесены данные по \bar{M}_w сополимера, полученные методом рассеяния света в четырех растворителях [1]. Учитывая, что итоговая функциональная ошибка определения \bar{M}_w велика, и, грубо говоря, складывается из индивидуальных ошибок измерения каждого молекулярных масс M_i , мы сочли необходимым не придавать смыслового значения разнице в абсолютных значениях \bar{M}_w при $\Psi = 17,0; 38,5$ и 62% ($\bar{M}_w \cdot 10^{-5} = 1,90; 3,0; 2,35$ соответственно) и на кривой $M-\Psi$ провели в этой области прямую, параллельную оси абсцисс. Именно наличие участка с сохранением квазистационарных условий полимеризации отличает этот случай от двух крайних. Последующее возрастание (для $\Psi > 60\%$) M при постоянной w_p и соответственно падение эффективной скорости инициирования w_i целиком аналогично поведению системы с небольшим исходным содержанием стирола (случай 1). Переходим теперь к выяснению связи термодинамических свойств системы, изменяющихся в процессе реакции, с кинетическими параметрами.

Концентрация стирола и соответственно термодинамическое качество исходной смеси сомономеров занимают промежуточное положение по отношению к этим параметрам для случаев 1 и 2. Это приводит к трем количественным следствиям на стадии квазирастворной полимеризации: 1) доля линейного сополимера в общей массе больше, чем в случае 1 и меньше, чем в случае 2; 2) хотя обрыв заторможен везде по сравнению с истинно растворной полимеризацией ($M \neq \text{const}$), однако степень этой заторможенности, определяемая регулярностью и набуханием сетки, выше, чем в случае 2 и ниже, чем в случае 1, и аналогично соотносятся абсолютные значения M ; 3) протяженности по конверсии этой стадии $\Psi_{1p} < \Psi_{3p} < \Psi_{2p}$.

Как уже отмечалось, по своему кинетическому поведению при облучении настоящая композиция ближе к смеси, обедненной стиролом, чем к обогащенной им. Это находит свои объяснения в том, что содержание спивающего агента оказывается, по-видимому, достаточным для образования сплющих агрегатов, дисперсированных в растворителе. Правда, количество таких псевдолатексных частиц меньше, чем в случае 1 (в случае 2 о псевдочастицах вообще трудно говорить); к тому же они более рыхлые и обладают меньшей внутренней жесткостью. Комплекс этих обстоятельств делает возможным появление квазистационарного участка на кривой 3, рис. 3, отсутствующего на кривых 1 и 2, где происходит генезис ансамбля частиц со статистически эквивалентной «судьбой». В эмульсионной полимеризации это соответствует стадии, когда в системе имеется свободный мономер, а латексные частицы содержат в среднем $1/2$ радикала ($w_i \approx \text{const}$). По мере прорастания таких «глобул», т. е. накопления в системе заполимеризованного продукта, и исчерпания части подвижного мономера наступает ситуация, аналогичная явлению обращения фаз, когда мономер оказывается иммобилизованным в «глобулах». В таком конгломерате «глобул» и без того незначительная скорость взаимного обрыва макрорадикалов еще более падает или практически равна нулю, что приводит к линейному росту M , как в случае 1, причем скорость роста также остается постоянной. При дальнейшем радиолизе образовавшейся сетки благоприятная микроструктура сополимерной составляющей сетки и концентрация бензольных колец в заполимеризованном продукте препятствуют деструкции сополимера, как в случае 2.

Все изложенное позволяет сделать предварительный вывод, нуждающийся в дополнительных экспериментальных подтверждениях, что встречающиеся в последнее время трудности и противоречия при объяснении гель-эффекта могут быть устранены при допущении, что гель-эффект возникает в области степеней конверсии, когда происходит обращение фаз в системе полимер — мономер. Аналогичным образом трактуется резкое изменение состава при превращении гомогенной сополимеризации в гетерогенную, обусловленном теми же причинами [10].

Авторы благодарят Ю. А. Чикина за полезные обсуждения результатов.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Болбигит, Ю. А. Чикин, Высокомолек. соед., *B18*, 94, 1976.
2. Т. Котака, У. Мураками, Н. Инагаки, *J. Phys. Chem.*, *72*, 829, 1968.
3. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 552.
4. В. Mayer, J. Lowry, *J. Polymer Sci.*, *A3*, 2843, 1965.
5. Д. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974.
6. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 321.
7. А. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, New York – London, 1962, стр. 160.
8. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, т. II, стр. 317.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, гл. 6, § 7.
10. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, *37*, 2247, 1968; *42*, 827, 1973.

RADIATION-INDUCED THREE-DIMENSIONAL COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED OLIGOESTER TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE WITH STYRENE

Bol'bit N. M., Frenkel' S. Ya

Summary

The radiation-induced three-dimensional copolymerization of unsaturated oligoester TGM-3 with styrene has been studied at three initial compositions of comonomers by means of characteristic copolymers separated from the copolymerization products by hydrolysis of the ester groups of the network. It is shown that at early copolymerization stages, the reactivities of comonomers are practically the same as in linear copolymerization in solution. The composition of the characteristic copolymer changes monotonically with conversion depending on the value and sign of the deviation of initial composition from azeotropic. The average molecular masses of the characteristic copolymers and the process rates vary with conversion in a complicated manner, the form of these dependences being determined by the phase ratios in the polymer – monomer mixture system at each reaction stage.
