

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 8

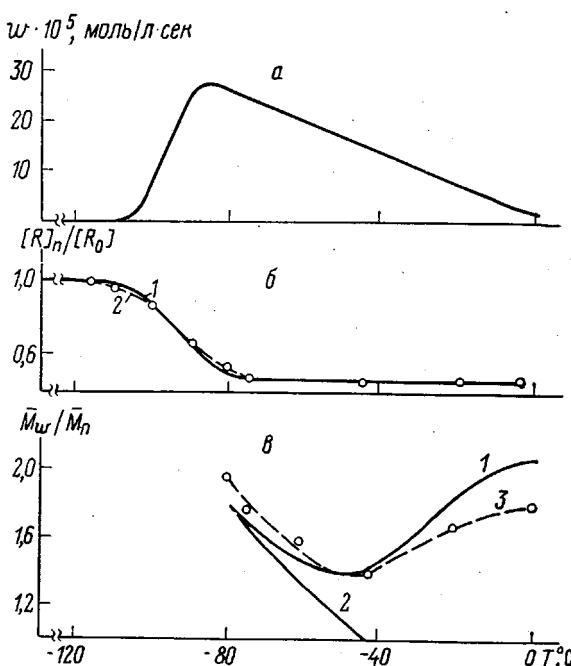
УДК 541(64+127) : 547.39 : 546.47

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ БУТИЛМЕТАКРИЛАТ — ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК

*Поволоцкая Е. С., Кучанов С. И., Шклярова Е. И.,
Каплан А. М., Голубев В. Б., Зубов В. П.,
Кабанов В. А.*

Рассмотрен процесс низкотемпературной радикальной постполимеризации по механизму «живых цепей» в системе бутилметакрилат — $ZnCl_2$ и в бутилметакрилате без добавок. Для системы бутилметакрилат — $ZnCl_2$ (мольная доля $ZnCl_2 = 0,37$) проведен теоретический анализ кинетических закономерностей полимеризационного процесса. В соответствии с предложенной в работе кинетической моделью процесс разбивается на две стадии. На первой стадии процесса — от начала размораживания до установления постоянной концентрации радикалов роста в системе — учитывалось уменьшение диффузионно-контролируемой константы скорости бимолекулярного обрыва при увеличении длины радикалов. Предполагается, что на второй стадии, когда бимолекулярная гибель радикалов вообще не имеет места, существенную роль при глубоких конверсиях играет мономолекулярный обрыв («захоронение») части радикалов. В рамках модели удается получить хорошее соответствие между теоретически рассчитанными и экспериментально определенными значениями молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности \bar{P}_w/\bar{P}_n полибутилметакрилата, полученного по ходу процесса полимеризации. Теоретически обосновано наблюдаемое при глубоких конверсиях расширение ММР полимера. На основании предложенной модели удается объяснить возможность «выживания» к началу второй стадии различного количества радикалов роста в зависимости от скорости разогрева системы, обнаруженную ранее при исследовании постполимеризации чистого (без добавок) бутилметакрилата.

В ходе экспериментального исследования низкотемпературной радикальной постполимеризации, происходящей при размораживании застеклованных, инициированных при 77°K систем бутилметакрилата (БМА), а также комплекса БМА — $ZnCl_2$ был обнаружен ряд интересных фактов, отличающих данный процесс от обычной радикальной полимеризации в гомогенных жидких средах [1—3]. В ходе низкотемпературной постполимеризации в этих системах при определенных условиях возникают долгоживущие радикалы роста, и большая часть полимера образуется при практическом отсутствии бимолекулярного обрыва растущих полимерных цепей, т. е. по механизму полимеризации, близкому к механизму «живых» цепей. Для БМА без добавок переход к практически безобрывной полимеризации наблюдается при уменьшении скорости разогрева образцов [2]. Изучение ММР продуктов полимеризации по ходу размораживания в системе БМА — $ZnCl_2$ показало, что ММР полимера сужается при увеличении температуры до -43 — -41°C (при этом степень превращения достигает порядка 50—55%). Дальнейшая постполимеризация приводит к уширению ММР полибутилметакрилата (ПБМА), несмотря на постоянство концентрации макрорадикалов в системе (рисунок, б и в). Условия, при которых получены экспериментальные данные по изменению скоро-



a — изменение скорости постполимеризации в процессе размораживания комплекса БМА — $ZnCl_2$, инициированного при $77^\circ K$; *б* — изменение теоретически рассчитанной (1) и экспериментально определенной (2) концентрации радикалов по ходу разогрева комплекса БМА — $ZnCl_2$; *в* — изменение теоретически рассчитанного (1, 2) и экспериментально полученного (3) коэффициента полидисперсности M_w/M_n ПБМА по ходу постполимеризации:

1 — расчет по модели, учитывающей «застревание» радикалов роста по ходу полимеризации; 2 — расчет по модели, учитывающей уменьшение эффективной константы скорости роста цепи с увеличением конверсии

сти постполимеризации, концентрации радикалов и коэффициентов полидисперсности по ходу процесса, описаны в работе [3]. Классическая схема обычной гомогенной радикальной полимеризации не может описать указанные особенности процесса.

В настоящей работе на основе теоретического анализа кинетических закономерностей низкотемпературной постполимеризации в системе БМА — $ZnCl_2$ предлагается математическая модель для описания этого процесса.

Можно выделить две стадии постполимеризации, происходящей при разогреве комплекса, содержащего предварительно инициированные при $77^\circ K$ первичные радикалы. Первая стадия охватывает температурный интервал от начала размораживания до момента установления постоянной суммарной концентрации радикалов $[R]_n$ при температурах, более высоких по сравнению с температурным интервалом расстекловывания смеси. Вторая стадия постполимеризации характеризуется постоянством концентрации радикалов роста (рисунок, б).

Таким образом, в гомофазной полимеризационной системе возникают долгоживущие радикалы. Аналогичный эффект, т. е. существование в гомофазной жидкой полимеризационной системе «живых» радикалов, был обнаружен при исследовании постполимеризации метилметакрилата ММА в присутствии ортофосфорной кислоты [4]. В работе [4] необычное поведение этой системы объяснялось резким уменьшением диффузионной подвижности радикалов ПММА в присутствии многофункционального комплексообразователя за счет возникновения ассоциатов, включающих

и растущие радикалы. Теоретический анализ кинетики полимеризации в системе MMA — H₃PO₄ показал, что ее количественное описание в рамках теории radicalной полимеризации возможно лишь при учете зависимости диффузионно-контролируемой константы скорости бимолекулярного обрыва от длины цепи радикалов [5]. Можно было предположить, что причина «выживания» радикалов в условиях низкотемпературной постполимеризации БМА также заключается в том, что подвижность макрорадикалов, а следовательно, и константа скорости бимолекулярного обрыва k_o падает с ростом их длины l . В работе [5] для расчета кинетики процесса были использованы три различные модельные зависимости k_o от длины цепи. Окончательные результаты, как показали расчеты, слабо зависят от выбора модели. При анализе кинетики удобно было воспользоваться следующей моделью [5]:

$$k_o(l, l') = k_o^0 / 2 [\exp(-l/L) + \exp(-l'/L)], \quad (1)$$

где l, l' — длина цепи радикалов, L — параметр системы (характеристическая длина цепи), k_o^0 — константа скорости бимолекулярного обрыва низкомолекулярных радикалов.

Кинетические уравнения, описывающие изменение во времени концентрации первичных радикалов [R'], распределение радикалов роста [$R(l)$] и молекул полимера [$P(l)$] по длинам в ходе первой стадии постполимеризации имеют следующий вид:

$$d[R']/dt = -k_p[M][R'] \quad (2)$$

$$\frac{\partial [R(l)]}{\partial t} + k_p[M] \frac{\partial [R(l)]}{\partial l} = k_p'[M][R']\delta(l) - \int_0^\infty k_o(l, l')[R(l)][R(l')]dl' \quad (3)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^l k_o(l', l-l')[R(l')][R(l-l')]dl' \quad (4)$$

где $[M]$ — концентрация мономера, k_p' — константа скорости перехода первичных радикалов в радикалы роста; k_p, k_o — константы скорости роста и обрыва цепи, $\delta(l)$ — дельта-функция Дирака. Здесь предполагается, что бимолекулярный обрыв растущих макрорадикалов происходит лишь путем их рекомбинации, что, по-видимому, является достаточно хорошим приближением при низких температурах.

Поскольку нагревание системы производится с постоянной скоростью v , то вместо зависимости коэффициентов уравнений от температуры T можно использовать их зависимость от времени $t = \Delta T/v$. Уравнения (2)–(4), описывающие полимеризационный процесс на первой стадии, были решены численно на ЭЦВМ. Расчеты были произведены для комплекса БМА—ZnCl₂ (мольная доля ZnCl₂ = 0,37) при скорости размораживания 18 град/час последовательно для первой и второй стадий.

Рассматриваемый процесс полимеризации происходит в режиме непрерывного нагревания системы в большом температурном интервале, поэтому необходим учет зависимости констант скоростей элементарных реакций от температуры. Поскольку переход первичных радикалов в радикалы роста в нашем случае в основном заканчивается до начала быстрой полимеризации, то реакцию, описываемую уравнением (2), можно не учитывать. В уравнении (3) не учитывается член, содержащий $\delta(l)$. К началу интенсивной полимеризации концентрация самых коротких радикалов роста ($l=0$) считается постоянной и равной начальной концентрации первичных радикалов $[R_0]$. Поскольку концентрация мономера $[M]$ и радикалов $[R]$ на первой стадии уменьшается, увеличение скорости полимеризации во

времени может быть обусловлено лишь увеличением k_p с ростом температуры. Путем сравнения кинетической кривой с кривой изменения концентрации радикалов в ходе процесса были определены эффективная энергия активации и предэкспонент константы скорости роста цепей (рисунок, а и б). В начале первой стадии константа скорости роста цепей выражается следующим образом: $k_p = 5,7 \cdot 10^{13} \exp(-13000/RT)$. Высокое значение энергии активации роста ($E_p = 13 \text{ ккал/моль}$) указывает на то, что реакция роста цепи в начале первой стадии протекает, вероятно, в диффузионной области. При повышении температуры по ходу первой стадии эффективная энергия активации роста резко падает. Было сделано предположение, согласно которому резкое падение эффективной энергии активации роста цепей в конце первой стадии связано с переходом реакции роста цепей из диффузионной области в кинетическую, энергия активации роста цепей в ходе дальнейшей постполимеризации принималась равной 4,5 ккал/моль. Поскольку k_o^0 (уравнение (1)) является диффузионно-контролируемой константой рекомбинации двух низкомолекулярных радикалов, то можно предположить, что изменение этой константы с ростом температуры аналогично изменению диффузионной константы скорости роста цепей. Поэтому при расчетах было удобно принять энергию активации реакции обрывов $E_o = E_p = 13 \text{ ккал/моль}$.

Из сравнения теоретически рассчитанной и экспериментальной кривых изменения суммарной концентрации радикалов со временем были определены неизвестные константы k_o^0 и параметр L : $k_o^0 = 3,3 \cdot 10^{14} \exp(-13000/RT) \text{ л/моль \cdot сек}$; $L = 150$.

При данных значениях k_o^0 и L было получено хорошее соответствие экспериментальных и теоретически рассчитанных величин среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n и коэффициента полидисперсности полимера $K = \bar{P}_w/\bar{P}_n$ к концу первой стадии процесса: $\bar{P}_n^{\text{расч.}} = 180$; $\bar{P}_n^{\text{эксп.}} = 130$; $K_{\text{расч.}} = 1,8$; $K_{\text{эксп.}} = 2,0$.

На второй стадии процесса с ростом температуры происходит постепенное уменьшение скорости полимеризации до нуля, несмотря на сохранение постоянной концентрации радикалов роста $[R]_n$ (рисунок, а, б). Согласно экспериментальным данным, ММР полимера в начале второй стадии процесса сужается, а после достижения конверсии 50–55% расширяется (рисунок, в). Как показали расчеты, ход кинетической кривой нельзя описать, учитывая только уменьшение концентрации мономера по ходу полимеризации. Для количественного описания политермы превращения мономера в полимер и характера наблюдающегося при этом изменения ширины ММР мы рассмотрели несколько кинетических моделей, предполагающих зависимость константы скорости реакции роста цепи от длины радикалов и от конверсии. Эти модели позволяют описать снижение скорости полимеризации на второй стадии. Однако в рамках этих моделей не удается объяснить наблюдаемое уширение ММР в ходе процесса (рисунок, в), поскольку рост «живых» радикалов во всех случаях приводит лишь к сужению распределения. Тогда остается предположить, что часть радикалов, сохранив свободную валентность, в данных условиях теряют свою способность к присоединению мономера, т. е. происходит «захоронение» части радикалов. Этот процесс кинетически можно упрощенно описать, как мономолекулярный обрыв радикалов на второй стадии процесса. В этом случае ММР полимера при глубоких конверсиях представляет собой сумму ММР растущих «живых» радикалов, «захороненных» радикалов и «мертвого» полимера. Вначале «захороненных» радикалов еще мало, и суммарное ММР определяется в основном ММР «живых» радикалов. Их рост приводит к первоначальному сужению ММР. При глубоких конверсиях «живые» радикалы постепенно исчезают, переходя в «захороненные». Следовательно, относительный вклад «захороненных» радикалов в суммарное распределение увеличивается в ходе процесса. Поскольку, согласно принятой модели,

«захоронение» радикалов может происходить на разных этапах их роста, ММР «захороненных» радикалов будет существенно более широким, чем ММР «живых» радикалов. Это должно привести к увеличению полидисперсности полимера при высоких конверсиях.

Кинетические уравнения, описывающие изменение во времени концентрации «живых» радикалов $[R(l)]$ и «захороненных» радикалов $[R_s(l)]$, имеют следующий вид:

$$\frac{\partial [R(l)]}{\partial t} + k_p[M] \frac{\partial [R(l)]}{\partial l} = -A_s[R(l)] \quad (5)$$

$$\frac{\partial [R_s(l)]}{\partial t} = A_s[R(l)], \quad (6)$$

где A_s — параметр, определяющий вероятность перехода «живых» радикалов в «захороненные».

Мы предположили, что на второй стадии реакция роста цепи протекает в кинетической области во всем температурном интервале. Поэтому нами была использована зависимость k_p от температуры, характерная для полимеризации в жидкой фазе. Параметр A_s определяли из сопоставления экспериментальной и теоретической кинетических кривых изменения скорости процесса с ростом температуры. Учет температурной зависимости константы скорости роста цепи и зависимости от конверсии параметра A_s позволил рассчитать по уравнениям (5) и (6) изменение коэффициента полидисперсности с увеличением конверсии. Как видно из рисунка, в, результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с данными независимого эксперимента по измерению коэффициента полидисперсности образующегося полимера в ходе процесса.

Обнаруженную при низкотемпературной постполимеризации БМА без добавок зависимость количества «выживающих» радикалов от скорости разогрева системы также можно объяснить на основании предложенной здесь модели [6]. Кроме того, можно предсказать зависимость количества «выживающих» радикалов при размораживании с одинаковой скоростью стеклообразных мономеров близкой химической природы от температуры стеклования мономера.

При относительно больших скоростях разогрева v по достижении определенной температуры в ходе размораживания все радикалы в образце гибнут. При уменьшении скорости размораживания, начиная с некоторого значения v , в системе остаются «живые» радикалы, и их количество растет с уменьшением v . Учет зависимости константы скорости бимолекулярного обрыва от длины цепи при расчете первой стадии полимерационного процесса позволяет объяснить этот эффект. Возникновение «живых» радикалов в системе возможно, если их средняя длина сравнима с характеристической длиной L . Учет температурной зависимости константы скорости роста цепи позволяет определить порядок средней степени полимеризации в конце первой стадии

$$\bar{l} \cong \int_0^t k_p[M] dt = -\frac{1}{v} \int_{T_0}^{T_1} k_p(T) [M] dT,$$

где \bar{l} — средняя степень полимеризации «живых» радикалов в конце первой стадии, T_0 и T_1 — температура в начале и в конце первой стадии. Интеграл слабо зависит от скорости разогрева. Поэтому при увеличении скорости разогрева \bar{l} уменьшается. При таких v , когда \bar{l} мала по сравнению с L , вероятность образования долгоживущих радикалов становится практически равной нулю.

Таким образом, предложенная модель позволяет объяснить как сам факт появления «живых» радикалов в полимеризующейся системе, так и

особенности изменения ММР и кинетических характеристик процесса с ростом конверсии по ходу размораживания. Можно полагать, что зависимость k_0 от длины радикалов — общее явление при radicalной полимеризации в структурированных системах (при низкотемпературной постполимеризации, при полимеризации в присутствии комплексообразователей, при полимеризации на глубоких конверсиях и т. д.). Учет этой зависимости позволит в будущем количественно описать кинетические закономерности таких полимеризационных процессов.

Московский
государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольдманский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 177, 1972.
2. А. М. Каплан, Б. Ла Сэрна, И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, В. И. Гольдманский, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 224, 829, 1975.
3. Е. И. Шклярова, Л. Б. Ициксон, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A20, 456, 1978.
4. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 209, 380, 1973.
5. С. И. Кучанов, Е. С. Поволоцкая, Докл. АН СССР, 227, 1147, 1976.
6. Е. И. Шклярова, И. В. Дунаевская, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Вестник МГУ, 18, 486, 1977.

A QUALITATIVE DESCRIPTION OF THE PROCESS OF LOW TEMPERATURE RADICAL POSTPOLYMERIZATION IN THE SYSTEM: BUTYL METHACRYLATE — ZINC CHLORIDE

Povolotskaya E.S., Kuchanov S.I., Shklyarova E.I.,
Kaplan A.M., Golubev V.B., Zubov V.P.,
Kabanov V.A.

Summary

The process of low temperature radical postpolymerization via the mechanism of «living chains» has been considered in the system: butyl methacrylate (BMA) — $ZnCl_2$ and in butyl methacrylate without additives. For the system BMA — $ZnCl_2$ (the molar part of $ZnCl_2$ is equal to 0.37) a theoretical analysis of kinetic regularities of polymerization process is carried out. According to the kinetic model presented in the paper, the process is subdivided into two stages. At the first stage of the process, i. e. from the beginning of defreezing to the establishment of the constant concentration of propagation radicals in the system, the decrease of the diffusively controlled constant of bimolecular termination rate by increase of the length of radicals has been taken into consideration. It is proposed that at the second stage, when the bimolecular termination of radicals does not occur at all, a considerable part during deep conversions has monomolecular termination («funeral») of some radicals. Within the framework of the model it is possible to obtain a good agreement between the values of molecular masses and polydispersion coefficients \bar{P}_w/\bar{P}_n of polybutyl methacrylate theoretically calculated and experimentally determined, which has been obtained during polymerization process. The expansion of the molecular mass distribution of polymer observed at deep conversions is theoretically proved. On the basis of the model presented, a possibility of the «survival» of different amount of propagation radicals can be explained depending on a rate of system heating, which has been earlier found out at the investigation of pure (without any additives) butyl methacrylate postpolymerization.