

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 5

1981

УДК 541(64+24)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОЙ ОТ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНСТАНТЫ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

*Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Плотников В.Д.,
Кузаев А.И., Ениколопян Н.С.*

Описан общий метод определения зависимости константы передачи цепи от степени полимеризации путем анализа числового дифференциального ММР продуктов полимеризации и приведены результаты применения этого метода для случая катализитической передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата.

В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что продукты радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), полученные в присутствии высоких концентраций катализатора передачи цепи на мономер — кобальтового комплекса порфирина (СоС), имеют значительно более узкие ММР, чем можно было ожидать исходя из теории. По мере увеличения соотношения концентраций катализатор : мономер [СоС] : [M] и соответственно уменьшения среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n от 40 до 3 показатель полидисперсности $j = \bar{P}_w/\bar{P}_n$ уменьшается от 2 до 1,15. В этом же интервале эффективная («средняя») константа передачи цепи $\langle C_k \rangle$, определенная как

$$\langle C_k \rangle = (1/\bar{P}_n - 1/\bar{P}_{n_0}) ([M]/[СоС]), \quad (1)$$

где \bar{P}_{n_0} — средняя степень полимеризации полимера в отсутствие катализатора понижается от $2,2 \cdot 10^3$ до $0,58 \cdot 10^3$. В связи с этими фактами в работе [1] было высказано предположение о том, что константа катализитической передачи цепи на мономер ($C_k = k_k/k_p$ — отношение констант скоростей передачи и роста цепи) зависит от степени полимеризации в области ее низких значений. Уменьшение константы передачи цепи на малых степенях полимеризации должно приводить, в частности, к уменьшению доли низкомолекулярных фракций в полимере и к падению показателя полидисперсности, что и отмечалось нами выше. Это предположение вполне соответствует традиционным представлениям химии полимеров, согласно которым константы скоростей элементарных актов зависят от степени полимеризации в области низких значений последней, но асимптотически стремятся к постоянной величине по мере возрастания числа звеньев [2]. Для радикальной полимеризации известно лишь небольшое число работ [3—5], посвященных изучению зависимости констант скоростей обрыва и роста цепи от степени полимеризации; аналогичные исследования для констант передачи цепи вообще ранее не проводились. В цитированных работах авторы ограничивались (в силу определенных экспериментальных трудностей) измерением «средней» или брутто-константы как функции \bar{P}_w или \bar{P}_n . Такие измерения, по нашему мнению, для полидисперской системы позволяют лишь выявить тенденцию в измене-

нии констант скоростей или их соотношений; корректно задача может быть решена путем анализа ММР продуктов полимеризации.

Теория метода. Как было показано в работе [6], дифференциальная числовая функция ММР Φ_n для случая, когда степень полимеризации лимитирована реакцией передачи цепи и соответствующая константа — величина постоянная, определяется следующим выражением:

$$\Phi_n(P) = \varepsilon (1-\varepsilon)^{P-1}, \quad (2)$$

где ε — вероятность передачи цепи, связанная с константой передачи цепи C_n выражением

$$C_n = ([M]/[\Pi]) [\varepsilon/(1-\varepsilon)] \quad (3)$$

В случае, когда C_n зависит от P , нетрудно показать, что

$$\Phi_n(P) = \varepsilon(P) \prod_1^{P-1} [1 - \varepsilon(i)], \quad (4)$$

где $\varepsilon(P)$ — вероятность передачи цепи при степени полимеризации P .

Для решения обратной задачи, вычислим, используя уравнение (4), последовательные значения $\varepsilon(1), \varepsilon(2), \varepsilon(3) \dots \varepsilon(P)$

$$\varepsilon(1) = \Phi_n(1)$$

$$\varepsilon(2) = \Phi_n(2)/[1 - \Phi_n(1)]$$

$$\varepsilon(3) = \Phi_n(3)/[1 - \Phi_n(1) - \Phi_n(2)]$$

$$\varepsilon(4) = \Phi_n(4)/[1 - \Phi_n(1) - \Phi_n(2) - \Phi_n(3)]$$

Очевидно, что для $\varepsilon(P)$ будет справедливо следующее выражение:

$$\varepsilon(P) = \Phi_n(P) / \left[1 - \sum_{1}^{P-1} \Phi_n(i) \right], \quad (5)$$

которое является решением поставленной задачи. Однако для удобства обработки экспериментальных данных целесообразно преобразовать соотношение (5), воспользовавшись тем обстоятельством, что $\sum_{1}^{\infty} \Phi_n(P) \equiv 1$

$$\varepsilon(P) = \Phi_n(P) / \sum_{P}^{\infty} \Phi_n(i) \quad (6)$$

Используя выражение (6), нетрудно вычислить соответствующие величины $C_n(P)$

$$C_n(P) = ([M]/[\Pi]) \{ \varepsilon(P) / [1 - \varepsilon(P)] \} \quad (7)$$

Поскольку в эксперименте обычно получают не величины $\Phi_n(P)$, а весовые доли w в некотором интервале ΔP , связанные с дифференциальной числовой функцией распределения соотношением $\Phi_n(P) \Delta P = w/P$, полезной может быть следующая модификация выражения (6)

$$\varepsilon(P) = (w/P) / \Delta P \sum_{P}^{\infty} (w/P) \quad (8)$$

Уравнение (8) удобно применять, например, для обработки гель-хроматограмм, полученных методом ГПХ. При этом не надо нормировать весовые доли к единице (нормировочный множитель сократится при подстановке) и можно использовать непосредственно гель-хроматограммы. Однако для получения корректных результатов нужны возможно более точные калибровки как зависимости элюентного объема от степени полимеризации $V(P)$, так и от производной $\partial V / \partial P$, необходимые для расчета P и ΔP . Другим источником погрешностей расчета C_n являются неизбежные в любом методе шумы, отсекающие крылья ММР, что приводит к зани-

женным значениям суммы в знаменателе при использовании уравнений (6) и (8). Обусловленное этим фактором завышение расчетной величины $\varepsilon(P)$ и $C_n(P)$ может быть значительным при больших P , но оказывается несущественным в области малых P , так как вклад высокомолекулярного крыла, отсеченного шумами, в общую сумму становится малым. Поскольку на основании общих соображений следует ожидать резкой зависимости $C_n(P)$ и соответственно $\varepsilon(P)$ в области малых P , то этот источник погрешностей не является существенным. Используя ту же тенденцию — асимптотический характер изменения констант скоростей в зависимости от степени полимеризации, — можно избежать и этих ошибок. Представим уравнение (4) в виде

$$\Phi_n(P > P_k) = \varepsilon_\infty (1 - \varepsilon_\infty)^{P - P_k - 1} \cdot \prod_1^{P_k} [1 - \varepsilon(i)], \quad (9)$$

где ε_∞ — асимптотическое значение вероятности передачи цепи, а P — степень полимеризации, при которой разность $\varepsilon_\infty - \varepsilon(P_k)$ становится пренебрежимо малой на фоне погрешностей эксперимента. Если условия эксперимента выбраны так, что величины $\Phi_n(P > P_k)$ выше уровня шумов, то полулогарифмическая анаморфоза уравнения (9), $\lg \Phi_n(P) - P$ будет иметь линейный участок с наклоном, равным $\lg(1 - \varepsilon_\infty)$. При достаточном количестве экспериментальных точек на этом участке можно с высокой точностью определить ε_∞ . Область, где существены погрешности, связанные с отсечением крыльев ММР шумами, будет проявляться на анаморфозе как систематические отклонения от прямой в сторону более низких $\Phi_n(P)$ при высоких P . Экстраполяция линейного участка анаморфозы в эту область позволяет внести поправку в сумму, стоящую в знаменателе уравнений (6) и (8). Кроме того, построение линейной анаморфозы позволяет выявить область $P < P_k$ по отклонению от линейности при малых P и сократить число операций по обсчету данных по уравнениям (6) или (8). При построении полулогарифмической анаморфозы можно также использовать ненормированные величины весовых долей, так как нормировочный коэффициент изменит лишь величину отсечения, а не наклон и не скажется на точности определения ε_∞ .

Описанные выше методы исследования зависимости константы передачи цепи от степени полимеризации применимы как к случаю использования обычных передатчиков, так и для полимеризации в присутствии катализаторов передачи цепи на мономер при условии, что в ходе опыта сохраняется примерное постоянство отношения концентраций передатчика цепи (или катализатора) и мономера $[\Pi] : [M]$. Рассмотрение кинетических схем обоих процессов показывает, что при этом условии дифференциальное численное ММР описывается уравнением (4) и соответственно справедливы последующие выводы. Если ограничиться приближением

$$\left| \frac{[\Pi]/[M]}{[\Pi]_0/[M]_0} - 1 \right| \leq 0,1, \quad (10)$$

то в случае полимеризации с катализатором передачи цепи достаточно проводить процесс до глубины полимеризации $\Gamma \leq 0,1$, так как катализатор передачи цепи не расходуется. В случае полимеризации с передатчиком цепи допустимая глубина полимеризации зависит от C_n ; в первом приближении ее можно оценить из соотношения $\Gamma \leq |0,1/(C_n - 1)|$. Последнее соотношение нетрудно получить подстановкой условия (10) в известное уравнение расхода передатчика цепи и мономера.

MMA подвергался очистке и последующей форполимеризации по методике [7], для проведения экспериментов мономер перемораживали на вакуумной установке из ампулы с форполимером. Степень очистки мономера контролировали кинетически [8]. В качестве инициатора полимеризации использовали ДАК, очищенный перекри-

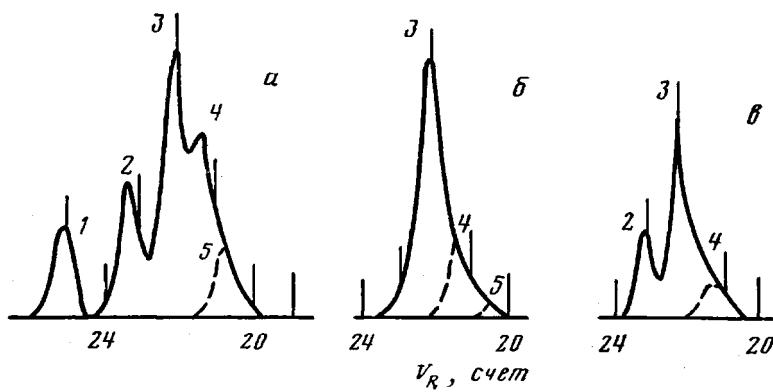


Рис. 1

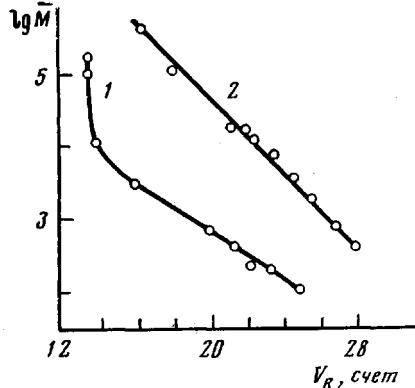


Рис. 2

сталлизацией из насыщенного раствора в этаноле. Бензол очищали от тиофена концентрированной H_2SO_4 , после промывки дистиллированной водой сушили над гидридом кальция и перегоняли. Степень чистоты бензола, так же как и мономера, контролировали кинетически. Катализатор передачи цепи на мономер — тетраметиловый эфир гематопорфирина кобальта — синтезировали из гемина с использованием ацетата кобальта по методике [1].

Исследование полимеров проводили на гель-хроматографе «Уотерс» (модель 200). Элюент — ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°. Ввод 0,2 вес.% раствора осуществляли в течение 1 мин. Использовали 2 ряда колонок (сеты А, В), заполненных стирогелем с пористостью 200, 500 и 1000 Å (сет А) и $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^5$ Å (сет В). Калибровку колонок сета А осуществляли по индивидуальным олигомерам со степенями полимеризации от 1 (мономер) до 7, выделенных препаративной ГПХ на стеклянной колонке с диаметром 20 и высотой 500 мм, заполненной стирогелем пористостью $3 \cdot 10^3$ Å.

В препаративной ГПХ элюент — ТГФ, скорость 1 мл/мин, температура 20°. Загрузка — 0,2 г полимера в виде 10%-ного раствора. На рис. 1 представлены гель-хроматограммы исходного образца ПММА и выделенных из него фракций, а на рис. 2 — калибровочные зависимости между объемом удерживания (V_R , 1 счет = 5 мл) и $\lg M_w$. Сет А, обладая высокой разрешающей способностью в области низких молекулярных масс, позволяет исследовать ММР олигомеров с M_w до 10^4 (M_n до $2 \cdot 3 \cdot 10^3$). Для фракционирования высокомолекулярных ПММА использовали сет В. Калибровку колонок сета В осуществляли по образцам ПММА с определенными методом измерения тепловых эффектов конденсации [9] значениями M_n . Обработку гель-хроматограмм проводили с учетом приборного уширения по ранее описанной методике [10]. Для наглядности воспроизводимости параметров ММР, полученных на двух сетах, в табл. 1 приведены вычисленные значения M_w , M_n и M_w/M_n нескольких образцов ПММА.

По описанной выше методике нами были обработаны гель-хроматограммы продуктов полимеризации, полученных (при глубинах превращения до 10%) в двух сериях экспериментов. В первой серии при постоянной концентрации мономера (в массе) варьировалась концентрация катализа-

Рис. 1. Гель-хроматограммы образца ПММА (а) и фракций, выделенных препаративной хроматографией (б, в): 1 — мономер, 2—5 — ди-, три-, тетра- и пентамер ПММА

Рис. 2. Калибровочные зависимости между объемом удерживания V_R и молекулярной массой для сета А (1) и сета В (2)

Таблица 1

Параметры ММР образцов ПММА, полученные при хроматографии на разных сетах колонок

\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Сет А			Сет В		
5200	3100	1,68	4900	3050	1,61
6200	3700	1,68	5980	3600	1,65
6600	3610	1,79	6000	3700	1,62
18 700	10 360	1,8	19 000	10 500	1,81

тора передачи цепи, во второй — при постоянной концентрации катализатора варьировалась концентрация мономера путем разбавления бензолом; данные опытов приведены в табл. 2.

По данным гель-хроматограмм были рассчитаны величины $\Phi_n(P)$ и построены соответствующие полулогарифмические аноморфозы $\lg \Phi_n(P) - P$, представленные на рис. 3. Можно видеть, что во всех случаях аноморфозы имеют линейный участок при $P \geq 4-6$, область резкого падения $\lg \Phi_n(P)$ при $P=2-6$ и область отклонения от линейности из-за отсечения крыльев ММР шумами гель-хроматографа (положение последней от оси P зависит от условий эксперимента). По наклону линейного участка аноморфоз были найдены величины ε_∞ и $C_{\kappa\infty}$, приведенные в табл. 2. Во всех исследованных случаях асимптотическое значение константы каталитической передачи цепи в пределах погрешностей эксперимента ($\pm 10\%$) одно и то же. Среднее значение $C_{\kappa\infty} = (2,1 \pm 0,05) \cdot 10^3$ хорошо согласуется с полученным ранее в работе [1] путем обработки по уравнению (1) в области больших величин P_n .

Расчет величины $C_{\kappa}(P)$ по уравнениям (6) и (7) дал те же результаты: в области $P \geq 6 C_{\kappa}(P)$ не зависит от P ; среднее значение, по данным всех серий, $C_{\kappa}(P) = (2,1 \pm 0,15) \cdot 10^3$. При $P \leq 6$ наблюдается резкое падение $C_{\kappa}(P)$ до значения $0,5 \cdot 10^3$ при $P=2$. Экстраполяция (не слишком надежная ввиду небольшого числа точек) к $P=1$ дает $C_{\kappa}(1)=0$ (рис. 4). Результат экстраполяции хорошо согласуется с механизмом переноса атома водорода при каталитической передаче цепи на мономер, предложенным в нашей работе [11]. Согласно этому механизму, акт передачи осуществляется путем переноса атома водорода от радикала к мономеру



При $P=1$ такой механизм приводит к тождеству продуктов в правой и левой частях уравнения реакции



Очевидно, что подобную реакцию экспериментально нельзя обнаружить, даже если она возможна (что по термодинамическим соображениям представляется маловероятным).

По-видимому, в интервале $P=2-6$ изменяются обе константы скорости (роста и каталитической передачи цепи), однако их изменение происходит по разным законам. Вследствие этого их отношение C_{κ} растет от $0,5 \cdot 10^3$ до $2,1 \cdot 10^3$. Несколько неожиданным для нас оказался узкий интервал значе-

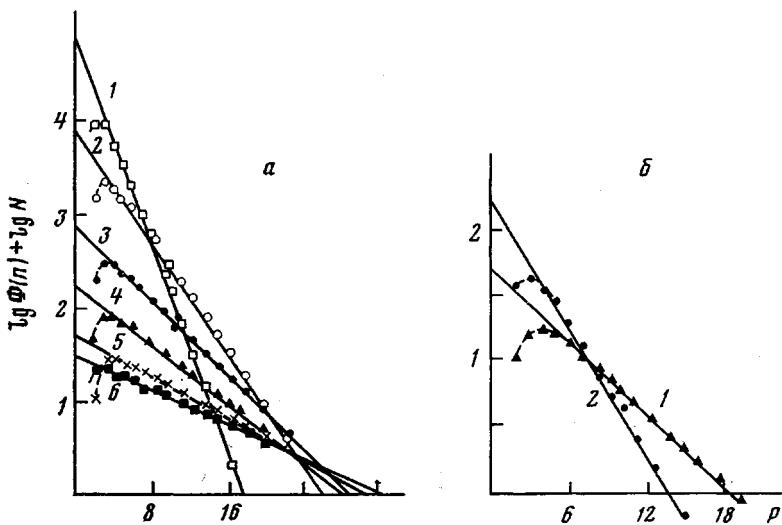


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы численной функции распределения от степени полимеризации ПММА для серий экспериментов с постоянной концентрацией мономера (а) и катализатора передачи цепи (б): а – [ММА] в бензоле, моль/л: 1 – 0,777; 2 – 1,88; 3 – 2,79; 4 – 3,77; 5 – 5,57; 6 – 7,49; [СоП] = $3,5 \cdot 10^{-4}$; [ДАК] = $= 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б – [СоП] · 10^{-4} , моль/л: 1 – 9,96; 2 – 23,24; полимеризация в массе, [ДАК] = $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; конверсия 10%, 60%; Ig N – произвольный нормировочный множитель

ний P , в котором достигается асимптотическое значение константы катализитической передачи цепи на мономер. Возможно, что k_k и k_p изменяются в более широком интервале степеней полимеризации, но при $P > 6$ их соотношение остается постоянным. Но если принять во внимание, что в интервале $P = 2 - 6$ эти константы меняются по разным законам, а также очень большую разницу в абсолютных величинах констант ($k_k = 1,42 \cdot 10^6$ [1], $k_p = 5,73 \cdot 10^2$ л/моль·с [12]) при практически равных энергиях активации [1] (что свидетельствует о разных механизмах реакций роста и катализитической передачи цепи), то это предположение представляется маловероятным. Более вероятно предположение, что как константа скорости роста, так и катализитической передачи цепи достигают асимптотических значений при $P \geq 6$. Ранее для константы скорости обрыва цепи k_o и соотношения $k_p : \sqrt{k_o}$ была получена гораздо более широкая область зависимости от P_n [13]. По-видимому, основная причина несоответствия заключается в том, что скорость реакции обрыва цепи лимитирована диффузией [14], в то время как реакция роста и катализитической передачи цепи на

Таблица 2

Значение величин ε_∞ и C_{k_∞} , рассчитанные из численной функции распределения полимерных молекул по степени полимеризации
(Температура полимеризации 60°, [ДАК] = $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

[M], моль/л	[СоП] · 10^{-4} , моль/л	ε_∞	C_{k_∞}
9,36 (в массе)	9,96	0,185	2,43
9,36 (в массе)	23,24	0,336	2,07
0,777	3,5	0,480	2,05
1,88	3,5	0,282	2,11
2,79	3,5	0,200	2,06
3,77	3,5	0,160	2,05
5,57	3,5	0,115	2,07
7,49	3,5	0,092	2,17

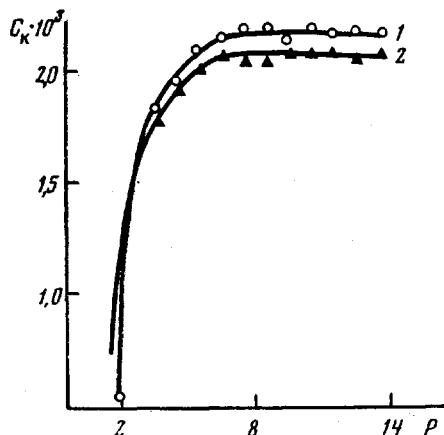


Рис. 4. Зависимость константы передачи цепи C_k от степени полимеризации (кривые 1, 2 соответствуют двум сериям экспериментов)

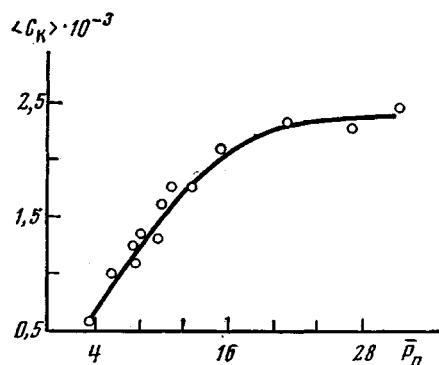


Рис. 5. Зависимость «средней» константы передачи цепи от среднечисленной степени полимеризации

малых глубинах полимеризации диффузией не контролируются. Известно, что κ_p переходит в диффузионную область только на стадии гель-эффекта. Нами были определены константы C_k в ходе полимеризации (с интервалом в конверсиях 10%) вплоть до 70%-ной конверсии мономера (по вышеописанной методике с предварительным вычитанием ММР с меньшей конверсией из ММР полимера с большей конверсией и с учетом расхода мономера) при содержании $[СоП] = 6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л в массе. Значение C_k во всех интервалах конверсий равно $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$. Это свидетельствует о том, что константа κ_k не контролируется диффузией. Возможно, однако, что и в случае реакции обрыва цепи истинная область зависимости константы скорости от степени полимеризации значительно уже, чем представлялось ранее на основании зависимости «средних» (эффективных) констант скоростей от средней степени полимеризации. Дело в том, что «средняя» константа скорости, полученная из данных о брутто-скорости того или иного процесса, зависит от средней степени полимеризации до тех пор, пока продукты, образующиеся в области с зависимостью от степени полимеризации константой скорости, дают ощутимый вклад в ММР соответствующих продуктов. Область зависимости брутто-константы от \bar{P}_n будет неизбежно шире, чем область зависимости «истинной» константы скорости от P . Иллюстрацией этого утверждения являются экспериментальные результаты, полученные в данной работе. На рис. 5 представлена зависимость «средней» константы передачи цепи $\langle C_k \rangle$ от \bar{P}_n , рассчитанной по уравнению (1) для тех же самых экспериментальных серий, что и на рис. 4, где показана зависимость «истинной» константы передачи цепи от P , вычисленная по уравнению (6).

Сопоставление показывает, что область зависимости $\langle C_k \rangle (\bar{P}_n)$ существенно шире, чем $-C_k(P)$, а сама зависимость имеет качественно иной более плавный характер. Этот пример наглядно показывает, что при исследовании зависимости кинетических констант от степени полимеризации в полидисперсных системах необходимо привлекать данные о ММР соответствующих продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С.—Кинетическое исследование катализа реакции передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата.—Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с.

2. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry, N. Y.: Cornell. Univ. Press, 1953, p. 60.
3. Borgwardt U., Schnabel W., Henglein A. Pulsradiolytische Messung der veschwino-lig Reits Konstanten der Kombination von Polyäthylen oxid-Radikalen in wassriger Lösung.— Makromolek. Chem., 1969, v. 127, p. 176.
4. Yasukawa T., Takahashi T., Murakami K. Chain Length of Coupling Reaction of Polystyryl Radicals.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 6, p. 2591.
5. Benson S. W., North A. M. The Kinetics of Free Radical Polymerization under conditions of Diffusion-controlled Termination.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 935.
6. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 16.
7. Bamford C. U., Morris P. R. The Oxidative Polymerization of Methyl Methacrylate.— Makromolek. Chem., 1965, v. 87, p. 73.
8. Смирнов Б. Р. Некоторые особенности механизма трехмерной полимеризации олигоэфирокрилатов на глубоких стадиях превращения: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1967, 70 с.
9. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энгелис С. Г. Термоэлектрический метод измерения молекулярных весов по величине его температурного максимума.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.
10. Кузаев А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. Гель-проникающая хроматография олигомеров этилена.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1327.
11. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П., Маркевич М. А., Пущаева Л. М., Ениколопян Н. С. Механизм переноса водорода катализатором передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата.— Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 4, с. 891.
12. Бэмфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 106.
13. Shaulov A. Yu., Shapiro A. B., Sklayrova A. G., Wasserman A. M., Buchachenko A. L., Rozantsev E. G. A Model of Makroradical Recombination in dilute solutions.— Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 1077.
14. North A. M., Reed G. A. Diffusion-controlled termination during the initial stages of free radical polymerization of methyl methacrylate.— Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 859.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
11.II.1980

**DETERMINATION OF THE DEPENDENCE ON THE DEGREE
OF POLYMERIZATION CHAIN TRANSFER CONSTANT
FROM MOLECULAR-MASS DISTRIBUTIONS DATA**

***Smirnov B. B., Marchenko A. P., Plotnikov V. D.,
Kuzaev A. I., Yentkolopyan N. S.***

Summary

The general method of the determination of the dependence of the chain transfer constant on the degree of polymerization by the analysis of the number differential MMD of the polymerization products is described. The results of applying of this method to the catalytic chain transfer reaction to monomer for radical polymerization of methyl methacrylate are given.