

УДК 541.64:542.952

**ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ РАССТЕКЛОВЫВАНИИ
СПИРТОВОЙ МАТРИЦЫ**

Большаков А. И., Баркалов И. М.

На примере низкотемпературной постполимеризации при расстекловывании спиртового раствора акриламида показано, что в вязкой переохлажденной жидкости наряду с безобрывным ростом цепи протекает и реакция передачи цепи, приводящая к снижению молекулярной массы получающегося полимера. В этом случае длина кинетической цепи P_c , рассчитанная из измеренных экспериментально выхода полимера и концентрации растущих полимерных радикалов (ЭПР-измерения), в ~100 раз превышает величину материальной длины полимерной цепи P_p (расчитана из средневязкостной молекулярной массы). Несоответствие между P_c и P_p в случае постполимеризации спиртового раствора метилакрилата хотя и меньше, чем для акриламида, но также достаточно заметно $P_c \approx \approx 3,5 P_p$. При постполимеризации же спиртового раствора акриловой кислоты факта заметной передачи цепи установить не удалось.

При полимеризации виниловых мономеров одновременно с ростом цепи, как правило, протекает и реакция передачи, ограничивающая молекулярную массу образующегося полимера. С ростом температуры увеличивается вероятность передачи цепи и именно поэтому снижение температуры реакции должно приводить к образованию полимеров с максимально возможной молекулярной массой, определяющейся соотношением скоростей роста и обрыва цепей.

Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров при низких температурах как в кристаллическом состоянии [1–3], так и при расстекловывании их стеклообразных спиртовых растворов [4–6] были исследованы ранее. При размораживании радиолизованных стеклообразных растворов мономеров после расстекловывания системы и перехода ее в состояние вязкой переохлажденной жидкости наблюдается интенсивная полимеризация. Характерными для этого процесса являются большее по сравнению с обычной жидкостью время взаимного контакта реагентов и отсутствие в некотором температурном интервале гибели растущих полимерных цепей. Казалось бы, в этих условиях будут образовываться полимерные продукты с весьма большой молекулярной массой, в действительности же этого не наблюдается. Можно предполагать, что даже при столь низких температурах (~100–110K) из-за большого времени взаимного контакта реагентов реакция передачи цепи может играть заметную роль, ограничивая длину полимерной цепи. Выяснение роли реакции передачи цепи при полимеризации в расстекловывающихся спиртовых матрицах и явилось целью данной работы.

В работе использовали 17%-ные растворы акриловой кислоты (АК), акриламида и метилакрилата (МА) в этаноле. Методика очистки исходных реагентов, приготовления образцов для калориметрических измерений и условия их низкотемпературного радиолиза были описаны ранее [6]. За кинетикой полимеризации и изменением фазового состояния вещества следили с помощью диатермического калориметра [6, 7].

Методика выделения полимера и исследования ЭПР-спектров также была описана ранее [4–6]. Характеристическую вязкость получающихся полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде, молекулярную массу рассчитывали по формулам: ПАА – $[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} M^{0,88}$ в воде при 25° [8], ПАК – $[\eta] = 6,59 \cdot 10^{-4} M^{0,8}$ раствор в смеси 80% диоксана и 20% воды при 30° [9], ПМА – $[\eta] = 3,16 \cdot 10^{-5} M^{0,82}$ в ацетоне при 20° [10]. ММР в случае ПМА исследовали при помощи ГПХ на приборе фирмы «Уотерс».

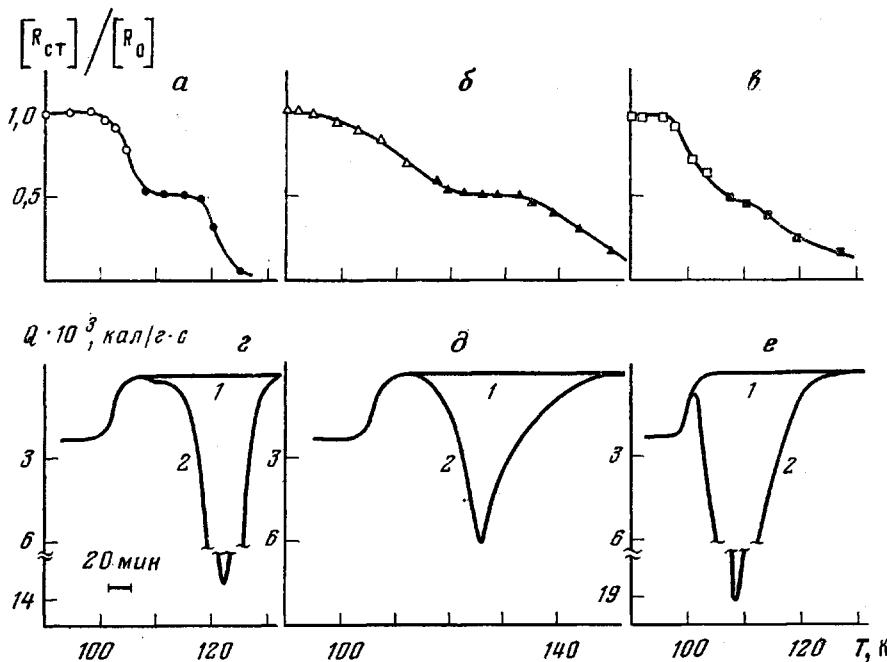


Рис. 1. Изменение с температурой стационарной концентрации радикалов $[R_{st}]$ (а–е) и скорости полимеризации (ε – ε) (калориметрические кривые в γ -облученных (Доза ≈ 2 Мрад) спиртовых растворах (17 вес. %)): а, ε – АК, б, δ – акриламид, в, ε – МА, 1 ε , 1 δ , 1 ε – необлученные растворы

При размораживании в калориметре нерадиолизованных быстро замороженных спиртовых растворов мономеров на калориметрической кривой при 102К наблюдается характерное изменение теплоемкости («ступеньки»), связанное с переходом системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (рис. 1). При использованных скоростях разогрева ~0,25 град/мин переохлажденная жидкость не кристаллизуется и переходит в термодинамически стабильное состояние. Таким образом, в данных экспериментальных условиях после расстекловывания в системе не происходит каких-либо фазовых превращений, осложняющих интерпретацию кинетических результатов. Изменение концентрации мономера в спиртовом растворе от 5 до 30% не приводит к существенному изменению картины фазовых превращений, и вид калориметрической кривой размораживания практически идентичен представленной на рис. 1.

При разогреве таких стеклообразных растворов виниловых мономеров, радиолизованных при 77К, сразу же после расстекловывания системы наблюдается интенсивное тепловыделение, обусловленное полимеризацией (рис. 1, ε – ε). При температурах 105–110К (на несколько градусов выше T_g) для всех исследуемых растворов мономеров по изменению вида спектров ЭПР регистрируется первый акт присоединения мономера и образование радикалов растущей полимерной цепи: $R^\cdot + M \rightarrow R_p^\cdot$.

Растущий макрорадикал в переохлажденной жидкости, как оказалось, находится в специфической неравновесной конформации, обусловленной взаимодействием его со спиртовой матрицей [4, 6, 11]. Из-за увеличения длины растущих макрорадикалов и наличия «шубы» из спиртовых моле-

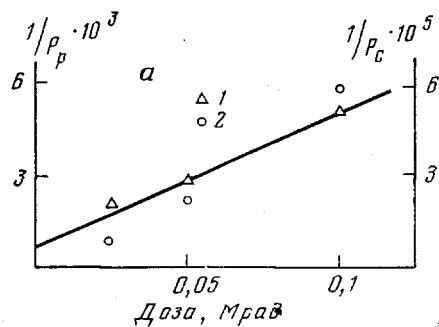
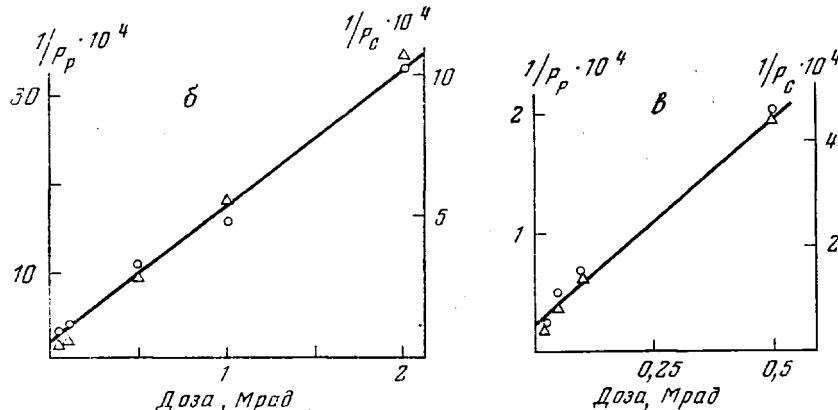


Рис. 2. Изменение с дозой облучения обратной величины средней степени полимеризации, полученной из данных ЭПР (1 — $1/P_c$) и вискозиметрии (2 — $1/P_p$) для 17 вес.% спиртового раствора акриламида (а), МА (б) и АК (в)



кул резко снижается трансляционная подвижность R_p и вероятность обрыва полимерных цепей резко падает. Действительно, как это видно на рис. 1, а—е, несмотря на повышение температуры, концентрация растворенных микrorадикалов в некоторой области температур остается постоянной. Именно в этой температурной области и наблюдается образование основного количества результатирующего полимера.

При дальнейшем повышении температуры образца вязкость переохлажденной жидкости настолько снижается, что становится возможным трансляционное перемещение R_p и их рекомбинация. Это и приводит к прекращению процесса (рис. 1).

Если стадия передачи цепи играет существенную роль в полимеризационном процессе, то длина кинетической цепи будет существенно больше средней длины полимерной цепи. Поэтому необходимо было провести независимое измерение длины кинетической и материальной цепи для процесса полимеризации при расстекловывании спиртовой матрицы.

Как уже указывалось раньше, метод ЭПР позволяет для рассматриваемых систем измерять концентрацию растворенных полимерных радикалов $[R_p]$ [4]. Зная выход полимера образовавшегося при размораживании θ (вес полимера, отнесенный к весу раствора), можем определить среднюю длину кинетической цепи P_c , считая, что гибель R_p происходит в результате рекомбинации

$$P_c = \frac{2A\theta}{Z[R_p]},$$

где Z — молекулярная масса мономера, A — число Авогадро. Количественная зависимость $[R_p]$ от дозы предварительного облучения для исследуемых систем была измерена нами ранее [4, 5].

Определенную таким образом величину P_c можно сопоставить со средней длиной полимерной цепи — P_p . Величина P_p была определена из вискозиметрических измерений молекулярной массы получающихся полимеров. Наиболее ярко несоответствие между кинетической P_c и средневязкост-

кой P_p длиной полимерной цепи проявилось для постполимеризации при расстекловывании спиртового раствора акриламида. Ниже приведены величины $[R_p]$, θ , P_c , \bar{M}_w и P_p для выбранных доз предварительного облучения для системы спирт — акриламид.

Доза, Мрад	$\theta, \%$	$R_p \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	$P_c \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$P_p \cdot 10^{-2}$	P_c/P_p
0,025	8,0	3	4,5	9,56	13,5	33,4
0,05	12,7	6	3,6	3,39	4,8	75
0,1	13,9	12	2,0	1,18	1,7	118

Величины $1/P_c$ и $1/P_p$ линейно возрастают с увеличением дозы предварительного облучения (рис. 2, а). В этом случае величина P_c в ~ 100 раз превышает величину P_p . Такое несоответствие может быть понятно только в предположении эффективного протекания передачи цепи в этом процессе. По-видимому, существенное увеличение времени взаимного контакта реагентов в вязкой переохлажденной жидкости по сравнению с обычной жидкостью и приводит к тому, что передача цепи становится существенной даже при столь низких температурах. Несоответствие между P_c и P_p в случае постполимеризации МА хотя и меньше, чем для акриламида, но тоже достаточно заметно (рис. 2, б). В этом случае $P_c \approx 3,5 P_p$ (в случае же отсутствия передачи цепи $P_c \ll P_p$). ММР для этой системы унимодальное, отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,9 - 2,1$. При постполимеризации же спиртового раствора АК факта заметной передачи цепи установить не удалось (рис. 2, в).

Для всех исследованных систем в температурном интервале, где наблюдается образование основного количества полимера, не удалось наблюдать каких-либо изменений в сверхтонкой структуре спектров ЭПР и концентрации R_p . Из этого факта можно сделать вывод, что протекание реакции передачи цепи приводит лишь к снижению молекулярной массы образующегося полимера, не уменьшая практически общей скорости полимеризации, а образовавшиеся в акте передачи цепи на мономер или растворитель радикалы быстро переходят снова в радикалы роста.

Таким образом, на примере постполимеризации при расстекловывании спиртового раствора акриламида показано, что в вязкой переохлажденной жидкости наряду с реакцией роста протекают и реакции передачи цепи, приводящие к снижению молекулярной массы получающегося полимера. Передача цепи в этом случае, по-видимому, обусловлена резким увеличением времени взаимного контакта реагентов в переохлажденной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

- Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Высокомолек. соед., A15, 470, 1973.
- Adler G. J. Chem. Phys., 31, 848, 1959.
- Большаков А. И., Мельников В. П., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Химия высоких энергий, 5, 57, 1971.
- Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 205, 373, 1972.
- Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Высокомолек. соед., B19, 906, 1976.
- Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Высокомолек. соед., B19, 781, 1976.
- Каплан А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
- Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид, «Техника», 1969, стр. 59.
- Newman S., Krigbaum W. R., Lagier S., Flory P. J. J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
- Furman N., Mesrobian R. J. Amer. Chem. Soc., 76, 3281, 1954.
- Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Ж. теорет. и эксперим. химии, 9, 831, 1973.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.II.1980

**CHAIN TRANSFER DURING THE LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION
OF VINYL MONOMERS AT RUBBER TRANSITION
OF ALCOHOL MATRIX**

Bol'shakov A. I., Barkalov I. M.

S u m m a r y

It has been shown for the low-temperature postpolymerization at rubber transition of the alcohol solution of acrylamide that in supercooled viscous liquid besides the non-terminated chain propagation the chain transfer proceeds resulting in the decrease of the molecular mass of the product. In this case the length of the kinetic chain P_k calculated from the experimentally measured yield of a polymer and from the concentration of growing polymer radicals (ESR data) is 100 times more than the length of the material chain calculated from viscosity-average molecular mass (P_m). The discrepancy between P_k and P_m for the postpolymerization of the alcohol solution of methyl methacrylate is lesser than for acrylamide, but rather sufficient too ($P_k \approx 3.5 P_m$). During the postpolymerization of the solution of acrylic acid the visible chain transfer was not revealed.
