

УДК 541.64:547.39

**РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  
ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ**

*Королев Б. А., Лачинов М. Б., Древаль В. Е.,  
Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А.*

Получены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  и начального модуля высокомодульности  $G_0$  реакционных систем от степени превращения  $q$  в ходе радикальной полимеризации бутилметакрилата в массе. Обнаружена корреляция между границами прямолинейных участков на зависимостях  $\lg \eta_0 - \lg q$  с границами переходной области на кинетических кривых полимеризации. Сопоставление характерных степеней превращения, определенных реологическим и кинетическим методами с границами переходов от разбавленного к концентрированному раствору полимера в мономере, а также результаты измерений  $G_0$  позволили установить, что начало гель-эффекта связано с образованием в растворе так называемой «сетки зацеплений».

В последние годы в работах, посвященных изучению гель-эффекта радикальной полимеризации, широко обсуждается вопрос о взаимосвязи начала автоускорения полимеризации и образования в растворе так называемой «сетки зацеплений» при изучении реологических свойств полимеризующихся систем. Непосредственные экспериментальные подтверждения этой взаимосвязи весьма немногочисленны [1–3]. В настоящей работе поставлена задача исследования наличия корреляции параметров начала гель-эффекта при радикальной полимеризации бутилметакрилата (БМА) в массе с реологическими характеристиками полимеризующихся систем.

Кинетические измерения проводили на микрокалориметре ДАК-1-1. Характеристические конверсии начала автоускорения определяли по минимуму зависимости приведенной скорости полимеризации от степени конверсии  $q - q_1^*$  [4] и по перелому зависимости логарифма приведенной скорости от конверсии  $q_2^*$  [5]. Измерения реологических параметров полимеризующихся систем (наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  и начального модуля высокомодульности  $G_0$ ) проводили на ротационном вискозиметре постоянных напряжений сдвига ВПН-01 в изотермическом режиме при 60° по методике, описанной в работе [1].

Характер концентрационных зависимостей вязкости позволил разбить их на три прямолинейных участка, согласно предположениям, высказанным в работе [1]. Для единства процедуры разбиения этих зависимостей нами был предложен алгоритм, позволяющий проводить три прямые, минимально отклоняющиеся от экспериментальных точек. Алгоритм основан на минимизации суммы квадратов отклонений от аппроксимирующей ломаной по методу наименьших квадратов [6] и реализован на языке «Фортран» на ЭВМ.

ММ образующегося полибутилметакрилата (ПБМА) регулировали изменением концентраций инициатора – перекиси лаурила (ПЛ) и передатчика цепи – лаурилмеркаптана (ЛМК) в реакционных смесях. Характеристические вязкости ПБМА определяли вискозиметрически в растворе ацетона при 25°,  $M_v$ , рассчитывали по формуле [7]

$$[\eta] = 1,84 \cdot 10^{-3} \cdot M_v^{0,62}$$

Ранее было показано [8], что в ходе радикальной полимеризации БМА в массе, как и при полимеризации других мономеров метакрилового ряда, на зависимостях приведенной скорости полимеризации от конверсии существует переходная область от начального участка (с примерно постоянной скоростью реакции) к режиму автоускорения полимеризации. Границы переходной области закономерно сдвигаются в сторону более высоких кон-

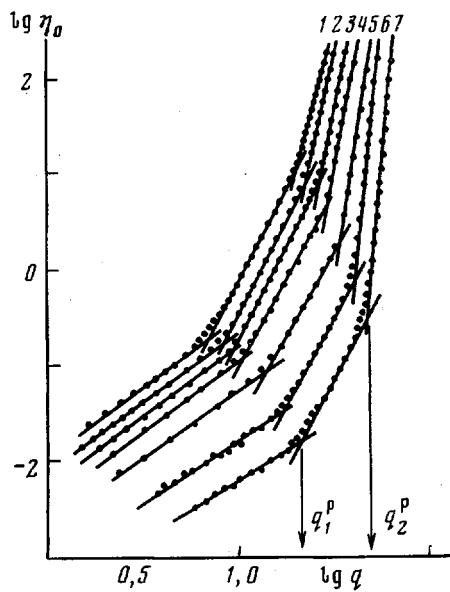


Рис. 1

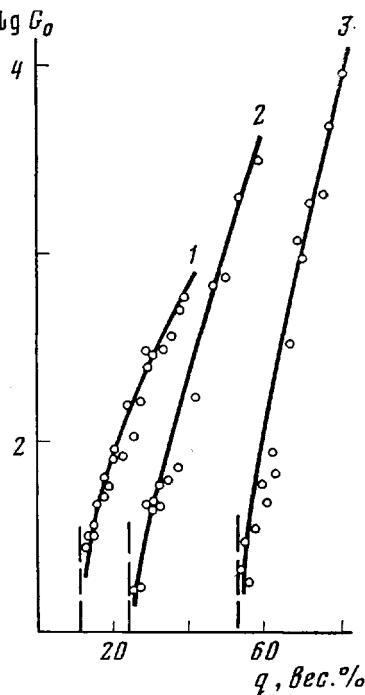


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  (в Па·с) от глубины превращения  $q$  (вес.%) при радикальной полимеризации БМА при  $60^\circ$ . Концентрации ПЛ и ЛМК (в моль/л) при следующих условиях: [ПЛ] =  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\bar{M}_v = 2 \cdot 10^6$  (1); [ПЛ] =  $7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\bar{M}_v = 1,6 \cdot 10^6$  (2); [ПЛ] =  $1,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bar{M}_v = 1,3 \cdot 10^6$  (3); [ПЛ] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bar{M}_v = 8 \cdot 10^5$  (4); [ПЛ] =  $10^{-1}$ ;  $\bar{M}_v = 5 \cdot 10^5$  (5); [ПЛ] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ; [ЛМК] =  $10^{-2}$ ;  $\bar{M}_v = 2,9 \cdot 10^5$  (6); [ПЛ] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ; [ЛМК] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bar{M}_v = 1,2 \cdot 10^5$  (7)

Рис. 2. Зависимость начального модуля высокомодульной системы (в Па) от глубины превращения БМА при  $60^\circ$  при следующих условиях: [ПЛ] =  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\bar{M}_v = 2 \cdot 10^6$  (1); [ПЛ] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bar{M}_v = 8 \cdot 10^5$  (2); [ПЛ] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ; [ЛМК] =  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bar{M}_v = 1,2 \cdot 10^5$  (3)

центраций полимера по мере уменьшения степени полимеризации  $\bar{P}_v$  ПБМА, образующегося в реакционной среде к началу автоускорения (табл. 1). Предельные конверсии радикальной полимеризации БМА близки к 100 вес.%, так как температура полимеризации  $60^\circ$  лежит выше температуры стеклования ПБМА ( $24^\circ$ ).

На рис. 1 приведены зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg q$  для ряда полимеризующихся систем ПБМА – БМА, причем значения  $\bar{M}_v$  отвечают ММ в точке  $q_2^K$ . Видно, что указанные зависимости представляют собой ряд однотипных кривых, которые могут быть аппроксимированы ломаной из трех прямых. Точки пересечения этих прямых соответствуют характеристическим конверсиям  $q_1^K$  (первый излом) и  $q_2^K$  (второй излом), которые одновре-

Таблица 1

Характеристические концентрации, определяемые  
кинетическим ( $q_1^K$ ,  $q_2^K$ ) и реологическим методами ( $q_1^P$ ,  $q_2^P$ )

$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	$q_1^K$	$q_1^P$	$q_2^K$	$q_2^P$
	вес. %			
19,9	8,0	7,4	28	20,0
15,8	8,5	9,8	31	25,3
12,8	11,0	9,6	33	27,3
8,0	13,5	9,7	35	28,2
5,0	13,5	12,8	40	34,3
2,9	17,0	16,2	50	43,5
1,2	19,0	21,4	51	48,4

менно сдвигаются в область меньших концентраций ПБМА и больших абсолютных значений вязкости по мере увеличения  $\bar{P}_v$ , образующегося полимера (табл. 1, рис. 1). При прохождении через эти значения степени конверсии в полимеризующейся системе наблюдается изменение темпа нарастания вязкости, выражющееся в резком возрастании тангенса угла наклона зависимостей  $\lg \eta_0 - \lg q$ , которые равны  $1,1 \pm 0,3$ ,  $3,2 \pm 0,5$  и  $12 \pm 3$  для первого, второго и третьего участков соответственно. При аналогичной аппроксимации прямыми зависимостями  $\lg \eta_0 - \lg q$  в системах полимеризующегося метилметакрилата [1] тангенсы углов наклона прямолинейных участков составили  $0,7 \pm 0,1$ ,  $3,5 \pm 0,5$  и  $\geq 7$  соответственно, что весьма близко к случаю полимеризации БМА, в особенности для первых двух участков. Характерно, что ширина переходной области на кинетических кривых полимеризации  $q_2^k - q_1^k$ , а также протяженность второго прямолинейного участка на реологических зависимостях ( $q_2^p - q_1^p$ ) заметно возрастают с уменьшением  $\bar{P}_v$  образующегося ПБМА. Из рис. 1 видно также, что абсолютные значения вязкости реакционных систем при  $q_1^p$  и  $q_2^p$  возрастают с увеличением ММ образующегося полимера, т. е. наступление гель-эффекта при полимеризации БМА не носит изовязкостного характера.

Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать вывод о том, что в случае радикальной полимеризации БМА существует корреляция между характеристическими значениями степени конверсии, отвечающей началу автоускорения, определяемыми кинетически, и границами прямолинейных участков на зависимостях  $\lg \eta_0 - \lg q$ . Значения обеих характеристических концентраций, определенных двумя независимыми методами, попарно близки друг другу:  $q_1^k \approx q_1^p$ , а  $q_2^k \approx q_2^p$ . Отметим также, что все перечисленные значения степени конверсии закономерно уменьшаются с ростом  $\bar{P}_v$  ПБМА, образующегося в полимеризующейся системе к началу автоускорения. Близость этих параметров позволяет предположить, что в основе наступления гель-эффекта, связанного с уменьшением скорости взаимной диффузии макрорадикалов, и изменения темпа роста вязкости соответствующих полимерных растворов лежат одни и те же процессы структурообразования реакционных систем.

На рис. 2 приведены зависимости начального модуля высокомодульности  $G_0$  от  $q$ . Видно, что заметное проявление высокомодульных свойств (определенное по пересечению экстраполированной зависимости  $\lg G_0$  от  $q$  с осью абсцисс на рис. 2) наблюдается при достижении некоторых концентраций полимера в реакционной системе, закономерно зависящих от ММ образующегося ПБМА. Важно, что эти конверсии, при которых обнаруживается высокомодульность раствора, весьма близки к конверсиям  $q_2^k$  и  $q_2^p$ . Развитие высокомодульной составляющей деформации свидетельствует о том, что при этих степенях превращения в реакционной системе образуется устойчивая пространственная структура типа «сетки зацеплений».

На рис. 3 представлены зависимости величин  $\lg q$  от  $\lg \bar{P}_v$ . Во всех случаях наблюдается линейная связь этих величин, что свидетельствует об их

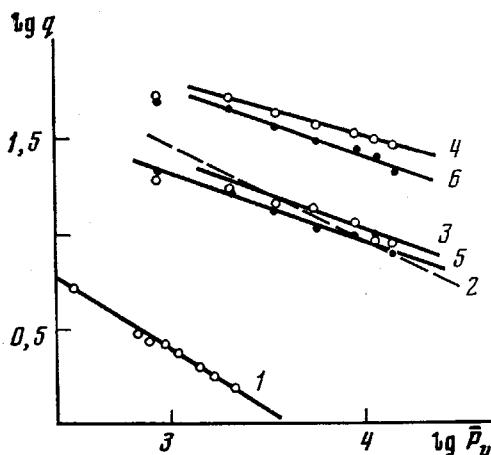


Рис. 3. Зависимость характеристических концентраций ПБМА в БМА  $q$  в полимеризующихся и модельных системах от степени полимеризации ПБМА, образующегося к началу автоускорения: 1 –  $c^*$ , определенные по  $[\eta]^{-1}$  образцов ПБМА в БМА при  $25^\circ$ ; 2 –  $c^{**}$ , рассчитанные из соотношения (2); 3, 4 – определенные по  $q_1^k$  и  $q_2^k$  соответственно; 5, 6 – определенные по  $q_1^p$  и  $q_2^p$  соответственно

представленных в табл. 1, позволяет сделать вывод о том, что в случае радикальной полимеризации БМА существует корреляция между характеристическими значениями степени конверсии, отвечающей началу автоускорения, определяемыми кинетически, и границами прямолинейных участков на зависимостях  $\lg \eta_0 - \lg q$ . Значения обеих характеристических концентраций, определенных двумя независимыми методами, попарно близки друг другу:  $q_1^k \approx q_1^p$ , а  $q_2^k \approx q_2^p$ . Отметим также, что все перечисленные значения степени конверсии закономерно уменьшаются с ростом  $\bar{P}_v$  ПБМА, образующегося в полимеризующейся системе к началу автоускорения. Близость этих параметров позволяет предположить, что в основе наступления гель-эффекта, связанного с уменьшением скорости взаимной диффузии макрорадикалов, и изменения темпа роста вязкости соответствующих полимерных растворов лежат одни и те же процессы структурообразования реакционных систем.

На рис. 2 приведены зависимости начального модуля высокомодульности  $G_0$  от  $q$ . Видно, что заметное проявление высокомодульных свойств (определенное по пересечению экстраполированной зависимости  $\lg G_0$  от  $q$  с осью абсцисс на рис. 2) наблюдается при достижении некоторых концентраций полимера в реакционной системе, закономерно зависящих от ММ образующегося ПБМА. Важно, что эти конверсии, при которых обнаруживается высокомодульность раствора, весьма близки к конверсиям  $q_2^k$  и  $q_2^p$ . Развитие высокомодульной составляющей деформации свидетельствует о том, что при этих степенях превращения в реакционной системе образуется устойчивая пространственная структура типа «сетки зацеплений».

На рис. 3 представлены зависимости величин  $\lg q$  от  $\lg \bar{P}_v$ . Во всех случаях наблюдается линейная связь этих величин, что свидетельствует об их

подчинении следующему уравнению:

$$\bar{P}_v^\alpha q = K, \quad (1)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – параметры для каждого набора значений характеристических конверсий. Это уравнение совпадает по форме с уравнением, описывающим образование «сетки зацеплений» в растворах полимеров [9]. В последнее время уравнение (1) широко используют для описания условий наступления гель-эффекта [1, 4, 10–12].

Результаты обработки экспериментальных данных с помощью уравнения (1) приведены в табл. 2. Отмеченное выше соответствие между  $q_1^p$

Таблица 2

Значения параметров  $K$  и  $\alpha$  уравнения (1) для радикальной полимеризации БМА в массе

Метод определения	$K_1$	$\alpha_1$	$K_2$	$\alpha_2$
Кинетический	320	$0,38 \pm 0,06$	440	$0,29 \pm 0,01$
Реологический	230	$0,35 \pm 0,06$	630	$0,35 \pm 0,05$

и  $q_1^p$ , а также между  $q_2^p$  и  $q_2^p$  приводит к близким значениям параметров  $K$  и  $\alpha$  уравнения (1).

Представляло интерес сопоставить обнаруженные кинетическим и реологическим методами характеристические концентрации полимера с теоретически предсказываемыми границами концентрационных переходов от разбавленного к умеренно концентрированному раствору полимера ( $c^*$  и  $c^{**}$ ). Значения  $c^*$ , определяющие концентрацию начала соприкосновения набухших в собственном мономере клубков ПБМА, могут быть оценены по величинам обратной характеристической вязкости  $c^* \approx 1[\eta]$ , которую измеряли для модельных растворов ПБМА в БМА при 25°. Значения  $c^{**}$  рассчитывали как меру заполнения реакционного объема эквивалентными гидродинамическими  $\theta$ -сферами ПБМА в соответствии с уравнением

$$c^{**} = \frac{A}{N_A M^{0.5}} \cdot \left( \frac{\bar{R}_e^2}{M} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

принимая среднее значение  $(\bar{R}_e/M^{1/2}) = 520 \cdot 10^{-11}$  см [13]. Параметр  $A = 0,6$  получен в предположении плотнейшей гексагональной упаковки эквивалентных  $\theta$ -сфер, для которых  $\bar{R}_{\text{экв}} = 0,665 \bar{R}_e$  в соответствии с теорией Кирквуда – Райзмана [14].

Зависимости  $c^*$  и  $c^{**}$  от степени полимеризации в логарифмических координатах уравнения (1) представлены на рис. 3 прямыми. Видно, что значения  $c^*$  лежат существенно ниже остальных прямых  $\lg q = f(\lg \bar{P}_v)$ ; в то же время зависимость  $c^{**}$  от ММ лежит в той же области концентраций полимера, что и характеристические концентрации полимера, обнаруженные кинетическим и реологическим методами, но ближе к первому переходу. Это сопоставление позволяет нам считать, что заполнение реакционного объема набухшими клубками ПБМА в БМА не оказывается заметным образом ни на кинетике радикальной полимеризации БМА, ни на темпе нарастания вязкости реакционной системы по мере ее концентрирования. Начало автоускорения полимеризации БМА происходит лишь после заполнения объема реакционной системы сжатыми до  $\theta$ -размеров макромолекулами (т. е. после выравнивания по объему плотности сегментов макромолекул в растворе). Одновременно наблюдается и резкое увеличение вязкости исследуемой системы.

Дальнейшее увеличение концентрации полимера в системе в ходе реакции приводит, по-видимому, к взаимному проникновению и перепутыванию  $\theta$ -клубков с образованием достаточно протяженной «сетки зацеплений», а это, в свою очередь, обусловливает резкое снижение трансляционной диффузии макрорадикалов, а следовательно, рост скорости полимеризации, увеличение темпа нарастания вязкости, а также появление высокоэластической составляющей деформации раствора полимера.

Из рис. 3 и табл. 2 следует, что показатель степени  $\alpha$  в уравнении (1) для кинетических и реологических данных заметно отличается от теоретически предсказываемой величины 0,5 в меньшую сторону. Это отклонение выходит за рамки ошибки эксперимента. Причина этого явления требует дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
2. Сметанина И. Е., Емельянов Д. Н. В кн.: Новое в реологии полимеров (XI Всес. симп. по реологии). М.: Наука, 1981, с. 173.
3. Brooks B. W. Proc. Roy. Soc. A, 1977, v. 357, № 1, p. 183.
4. Dionisio J., Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F., Abuin E., Lissi E. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1891.
5. Schulz G. V., Harborth G. Makromolek. Chem., 1947, B. 1, S. 106.
6. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970, с. 198.
7. Van Leemput R., Stein R. S. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 4, p. 985.
8. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 186.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 209.
10. Turner D. T. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 221.
11. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. D., Zubov V. P., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 613.
12. Tulig T. J., Tirrell M. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1501.
13. Kurata M., Iwana M., Kamada K. Polymer Handbook/Ed. Brandrup I., Immergut E. H. N. Y.: Interscience, 1975, v. IV-1, p. 37.
14. Kirkwood J. G., Riseman J. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 565.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
13.VII.1982

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

#### RHEOLOGICAL STUDY OF THE MECHANISM OF GEL-EFFECT IN RADICAL POLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE IN BULK

Korolev B. A., Lachinov M. B., Dreval' V. Ye.,  
Zubov V. P., Vinogradov G. V., Kabanov V. A.

#### Summary

The dependences of maximal Newton viscosity  $\eta_0$  and initial modulus of high elasticity  $G_0$  of reaction systems on the degree of conversion  $q$  have been derived for radical polymerization of butyl methacrylate in bulk. The correlation between boundaries of linear parts on  $\lg \eta_0 - \lg q$  dependences and boundaries of transition region on kinetic curves of polymerization was found. The comparison of characteristic degrees of conversion determined by rheological and kinetic methods with boundaries of transitions from dilute to concentrated solution of the polymer in the monomer as well as results of  $G_0$  measuring permitted to found the relation between the beginning of gel-effect and formation in solution of so-called «network of entanglements».